E 1446

1

IANUARIE 1971 ★ Vol. 22 p. 1—64
BUCUREȘTI — ROMÂNIA

04-001

REVISTA DE CHIMIE

Produsele noastre se fabrică în instalații moderne cu cele mai pure materii prime și pot satisface cele mai exigente cerințe în aplicarea la sistemul dvs. de vopsire.

UZINA **Policolor** BUCUREȘTI

Bd. Ion Șulea nr. 309, ✧ Sectorul IV. ✧ Telefon 22.02.20. ✧ Telex: 456

PRODUCE:

(după licența STOLL)

- GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ, Aplicabile prin procedeul:
  — imersie — flow-coating — stropire
- EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR
  — Pentru acoperirea suprafețelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane, autoturisme etc.
- VOPSELE PENTRU CONSTRUCȚII
  — Pentru finisarea construcțiilor de zidărie în interior și exterior.
- RĂȘINI POLIESTERICE NESATURATE
  — Pentru lacuri de mobilă și pentru prelucrare în industria maselor plastice.

CERNELURI

POLIGRAFICE

(după licența)

LORILLEUX-LEFRANC

GRUPUL INDUSTRIAL DE LACURI SI VOPSELE

E 1446

Nr. 1
IANUARIE
VOL. 22
1971

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

**	1—2	Realizări şi perspective pentru industria chimică din România
***	3—5	15 ani de existenţă a fabricii de antibiotice — Iaşi. Expunerea tovarăşului M. FLORESCU, ministrul industriei chimice
GH. VASILIU şi I. BACIU	6—8	Sinteze în clasa dibenz-*p*-dioxinului. Sinteza acizilor dibenz-*p*-dioxin-2-carboxilic, 2-dibenz-*p*-dioxinilacetic şi 2-dibenz-*p*-dioxinilpropionic, precum şi a unor derivaţi ai lor
L. FILIPESCU	9—12	Asupra fazei de regenerare a aminei în procedeul Solvay modificat
M. IOVU şi N. ZIGURA	13—16	Sinteza unor schimbători de ioni lichizi din clasa di-*n*-alchilfosfaţilor
N. POPOVICI, P. POTOP, L. BRÎNDUŞ şi S. NICOLESCU	17—21	Recuperarea SO_2 din gazele reziduale de la fabricarea acidului sulfuric cu utilizarea produselor rezultate într-o instalaţie de îngrăşăminte compuse
G. GRUDER, S. DASCĂLU şi R. SLĂVOACĂ	23—30	Consideraţii asupra procedeelor acide de obţinere a aluminei din materii prime nebauxitice
F. DANEŞ	31—38	Echilibre de schimb ionic pe zeoliţi
G. M. OSTROVSKI, I. M. VOLIN şi V. I. MEŞCOV	39—44	Despre o metodă iterativă pentru calculul şi optimizarea proceselor chimico-tehnologice
V. MARINOIU, D. DUŢĂ şi C. FABIAN	45—49	Stabilirea pe cale statistică a modelelor proceselor complexe utilizînd procedeul schimburilor
G. BAIULESCU şi P. MĂRCUŢĂ	51—55	Aspecte referitoare la studiile asupra poluării atmosferei

CRONICĂ

21

RECENZII

30,50

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

55

DOCUMENTARE

60

COMITETUL DE REDACŢIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. docent ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. A. Constantinescu, dr. ing. F. Cuiban, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, dr. ing. D. Goidea, ing. G. Manolescu, prof. dr. docent I. V. Nicolescu, ing. P. Olteanu, ing. B. Roşca, prof. dr. docent ing. G. C. Suciu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. docent ing. M. Zapan

Redactor
ing. Nelia Mihăilă

Fotografia de pe copertă: Fabrica de antibiotice — Iaşi

acetonitril

CH_3CN

- Puritate, % min. 99
- Aciditate exprimată ca acid acetic, % max. 0,005
- Amoniac liber, p.p.m. (greutate) max. 6
- Apă, p.p.m. (greutate) max. 500
- Acrilonitril, p.p.m. (greutate) max. 500

SE ÎNTREBUINȚEAZĂ CA:

- Solvent în procesele de separare și extracție selectivă:
  - la separarea hidrocarburilor olefinice de cele parafinice, a aromatelor de nearomate, a butadienei de butene;
  - la extracția acizilor grași din uleiuri, a acizilor naftenici din fracțiuni petroliere.
- Stabilizator al cifrei octanice a benzinelor.
- Adaos pentru îmbunătățirea proprietăților uleiurilor lubrifiante.
- Materie primă la obținerea tricloracetonitrilului, a acetamidei.

PENTRU INFORMAȚII SUPLIMENTARE, SERVICIILE NOASTRE TEHNICE VĂ STAU LA DISPOZIȚIE.

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE PETROCHIMIE — PITEȘTI

COMBINATUL PETROCHIMIC — MUNICIPIUL PITEȘTI

Județul Argeș

Șoseaua Giurgiului nr. 127 — Telefon 14150, Telex: 018236

CONTENTS

* * *

Achievements and prospects of the Romanian chemical industry. 1

* * *

Fifteen years of existence of the Jassy Antibiotics Factory. Speech delivered by the minister of chemical industry, M. Florescu. 3

GH. VASILIU, I. BACIU

Syntheses in the dibenzo-p-dioxine class The synthesis of dibenzo-p-dioxine 2-carboxylic, 2-dibenzo-p-dioxinyl acetic and 2-dibenzo-p-dioxinyl propionic acids as well as of some of their derivates..... 6

L. FILIPESCU

On the regeneration phase of amine in the modified Solvay process..... 9

M. IOVU, N. ZIGURA

The synthesis of some liquid ion exchangers of the di-n-alkyl-phospate class.... 13

N. POPOVICI, P. POTOP, D. BRÎNDUȘ, S. NICOLESCU

The recovery of SO_2 from the residua gases resulting from the manufacture of sulphuric acid, using the products resulted in a compound fertilizers plant.... 17

G. GRUDER, S. DASCĂLU, R. SLĂVOACĂ

Concerning the acid methods of obtaining alumina from non-bauxitic raw materials 23

FL. DANEȘ

Ion exchange equilibria on zeolites.. 31

G. M. OSTROVSKI, I. M. VOLIN, V. I. MEȘCOV

On an iterative method for the calculation and optimalization of chemico-technological processes 39

V. MARINOIU, D. DUȚĂ, C. FABIAN

The establishment, by way of statistics, of the models of complex processes using the method of exchanges..... 45

G. BAIULESCU, P. MĂRCUȚĂ

Aspects regarding the studies on air pollution 51

Gh. Vasiliu, I. Baciu: **Syntheses in the dibenzo-p-dioxine class. The synthesis of dibenzo-p dioxine-2-carboxylic, 2-dibenzo-p-dioxinyl acetic and 2-dibenzo-p -dioxinyl propionic acids as well as of some of their derivates.**

The 2-dibenzo-p-dioxinyl acetic and 2-dibenzo-p-dioxinyl propionic acids were synthetized by a Willgerodt-Kindler reaction on 2-acetyl dibenzo-p-dioxine and 2-propionyl dibenzo-p-dioxine, respectively, while dibenzo-p-dioxine-2-carboxylic acid was obtained by King reaction on 2-acetyl dibenzo-p-dioxine. From these acids were synthetized the corresponding esters, acid chlorides, hydrazides, amides, and piperidyl amides.

Rev. Chim., **22**, 1971, nr. 1, p. 6
D.C. 547.655.1

L. Filipescu: **On the regeneration phase of amine in the modified Solvay process**

The miscibility in the heterogenous system $CaO - CaCl_2 - (C_2H_5)_3N - (C_2H_5)_3NH\text{—}Cl - H_2O$ at temperatures of 20, 30 and 40°C has been studied. The parameters influencing the distribution of the components between the two phases were analyzed.

Based on the equilibrium diagram of the heterogenous system $CaO - CaCl_2 - (C_2H_5)_3N - (C_2H_5)_3NHCl - H_2O$ the yields of separation of triethyl amiue from the aqueons calcium chloride solutions were calculated. I has been established that the maximum separation yields are obtained at calcium chloride contents in the aqueous phase exceeding 25—30% and at temperatures of about 50°C. Triethyl amine separated by decantation contains no calcium ions and has a low water content.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 9
D.C. 541.123.2:547.333.32

M. Iovu, N. Zigura: **The synthesis of some liquid ionexchangers of the di-n-alkyl-phosphate class.**

The paper presents the results of a study on the reaction of phosphorus oxichloride with fatty alcohols resulting from the catalytic reduction of synthetic fatty acids.

Depending on the end pursued, by choosing proper molecular ratios between the reactants and stopping the reaction after a certain time under determined conditions, one can obtain predominantly either phosphoric diesters or monoesters.

The monoesters are used as antistatic agents, while the diesters as liquid ion exchangers.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 13
D.C. 661.183.12

N. Popovici, P. Potop, L. Brînduș, S. Nicolescu: **The recovery of SO_2 from the residual gases resulting from the manufacture of sulphuric acid, using the products resulted in a compound fertilizers plant.**

For the recovery of SO_2 from the residual gases resulting from the manufacture of sulphuric acid, based on previous research, a commercial unit has been constructed, having favourable tehnico-economic indexes due to the system integrated into a phosphatic fertilizers plant. The authors present the performances of the first commercial line commissioned, which yielded purified gases with less than 200 p.p.m. SO_2 and ammonium phosphate used in the same plant in the manufacture of phosphatic fertilizers. The gases recovered with 18% SO_2 were recycled to the sulphuric acid plant.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 17
D.C. 661.248.004.86

Fl. Daneș: **Ion exchange equilibria on zeolites**

The pure and mixed ionic forms of natural and synthetic zeolites and the production methods thereof as well as the ion exchange methods that can be used in various zeolite — saline aqueos solution systems are investigated.

The ion exchange properties of zeolites (capacities, affinity, selectivity, equilibrium constants, activity coefficients), the factors on which these properties depend, and the possibilities of anticipating them are studied. The experimental data presented for the synthetic zeolite A permits a comparison between the zeolites and between these and the resin-cationites with a view to selecting the optimum material for a given exchange operation.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 31
D.C. 661.183.6

G. M. Ostrovski, I. M. Volin, V. I. Meșcov: **On an iterative method for the calculation and optimalization of chemico-technological processes.**

In this paper the authors present an iterative method for the solution of non-linear equation systems with finite differences, describing the flow sheets of chemical plants with a great number of completely interconnected equipments and with many state variables. The calculation method is exemplified for two representative cases:

— the production process of ethylene oxide in a reactor with a fixed bed of catalysts and an aggregate for the separation of the reaction products with the recycling of the non-reacted raw material;

— a process with an ideal reactor in which two consecutive reactions are taking place:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 39
D.C. 681.142—52

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Достижения и перспективы в химической промышленности Румынии..... 1

* * *

15—тая годовщина фабриын антибиотиков в г. Яссы. Речь Министра Химическои Промышленности М. Флореску 3

Г. ВАСИЛИУ, И. БАЧУ

Синтез в ряду дибенз-р-диоксина. Синтез дибенз-р-диоксин-2 карбоксиловой, 2-дибенз-р-диоксинилуксусной и 2-дибенз-р-диоксинилпропионовой кислот, а также и некоторых их производных. 6

Л. ФИЛИПЕСКУ:

В связи с регенерационной фазой амин в измененном способе Солвей 9

М. ИОВУ, М. ЗИГУРА

Синтез ряда жидких ионообменников из ряда ди-n-алкил-фосфатов 13

Н. ПОПОВИЧ, П. ПОТОП, Л. БРЫНДУШ С. НИКОЛЕСКУ

Рекуперация SO_2 из остаточных газов при производстве серной кислоты с применением полученных продуктов в установке для сложных удобрений 17

Г. ГРУДЕР, С. ДАСКЭЛУ, Р. СЛЭВЭОАКЕ

О кислотных способах получения глинозема из небокситного сырья 23

Фл. ДАНЕШ:

Равновесие ионообмена на цеолитах 31

Г. М. ОСТРОВСКИ, И. М. ВОЛИУ, В. И. МЕШКОВ

Об итеративном методе по расчету и оптимизации химико-технологических процессов 39

М. МАРИНОЮ, Д. ДУЦЭ, К. ФАБИАН

Установление статистическим путем моделей комплексных процессов применяя способ обмена 45

К. БАЮЛЕСКУ, П. МЭРКУЦЭ:

Аспекты по изучению загрязнения атмосферы 51

Г. Василиу, И. Бачу: **Синтез в ряду дибенз-р-диоксина. Синтез дибенз-р-диоксин-2-карбоксиловой, 2-дибенз-р-диоксинилуксусной и 2-дибенз-р-диоксинилпропионовой кислот, а также и некоторых их производных.**

Синтетизировали 2-дибенз-р-диоксинилуксусною и 2-дибенз-р-диоксинилпропионовую кислоты реакцией Виллгеродт-Киндлер над 2-ацетилдибенз-р-диоксином, 2-пропионилдибенз-р-диоксином, а дибенз-р-диоксин-2-карбоксиловую кислоту получили реакцией Кинга над 2-ацетилдибенз-р-диоксином. Из этих кислот синтетизировали эффиры, кислотные хлориды, гидразиды, амиды и соответствующие пиперидиламиды.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 6
Д.К. 547.655.1

Л. Филипеску: **В связи с регенерационной фазой амин в измененном способе Солвей**

Смешиваемость в разнородной системе $CaO—CaCl_2—(C_2H_5)_3—(C_2H_5)_3\,NH\,Cl—H_2O$ изучалась при температуре в 20,30 и 40°С. Анализировали параметры которые влияют на распределение составных между двумя фазами. На основе диаграммы равновесия гетерогенной системы $CaO—CaCl_2—(C_2H_5)_3\,N—(C_2H_5)_3\,NHCl—H_2O$ были расчитаны выходы по отделению триэтиламина из водных растворов хлорида кальция. Установили что максимальные выходы отделения получаются при содержании хлорида кальция в водной фазе более 25—30% и при температуре около 50 °С. Триэтиламин отделенный через осаждение не содержит ионов кальция и имеет пониженное содержание воды.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 9
Д.К. 541.123.2:547.333.32.

М. Иову, Н. Зигура: **Синтез ряда жидких ионообменников из ряда ди-n-алкил фосфатов.**

В статье приводятся результаты изучения реакции фосфорного оксихлорида с жирными спиртами полученными при каталитический редукции жирных синтетических кислот. В зависимости от преследуемой цели, выбирая соответствующие молекулярные отношения между реактантами и останавливая реакцию в определенное время, можно получить в определенных условиях-преимущественно или моноэфиры или фосфорные диэфиры. Моноэфиры находят применение в качестве антистатиков, а диэфиры в качестве жидких ионов.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 13
Д.К. 661.183.13

Н. Попович, П. Потоп, Л. Брындуш, Н. Никулеску: **Рекуперация SO_2 из остаточных газов при производстве серной кислоты с применением полученных продуктов в установке для сложных удобрений.**

Для рекуперации SO_2 из остаточных газов при производстве серной кислоты, на основе предыдущих исследований осуществили промышленную установку с хорошими технико-экономическими показателями путем объединения ее в завод фосфорных удобрений. Приводятся результаты первой промышленной линии введеной в производство из которой получили очищенные газы с менее 200 ppmSO_2 и раствор амофосфата используемый на этом же заводе для производства фосфорных удобрений. Газы рекуперированные с 18% SO_2 рециркулировали в установку серной кислоты.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 17
Д.К. 661.248.004.86

Ф. Данеш: **Равновесие ионообмена на цеолитах**

Изучают чистые и смешанные ионические формы натуральных и синтетических цеолитов и методы их получения, а также методы ионообмена применяемые в различных системах цеолит-водный соленый раствор. Изучают свойства ионообмена цеолитов (мощности, сродство, селективность, константы равновесия, коэффициенты работы), факторы от которых зависят эти свойства и возможность их предусмотрения. Опытные данные приведены для синтетического цеолита А, позволяют сравнить цеолиты между собой и с катионитами-смолами, в виду выбора оптимального материала для данной операции по обмену.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 31
Д.К. 661.183.6

Г. М. Островски, И. М. Волиу, В. И. Мешков: **Об итеративном методе по расчету и оптимизации химико-технологических процессов.**

В работе приводится итеративный метод по решению систем нелинейных уравнений с конечными остатками которые описывают технологические схемы химических установок с большим числом оборудования полностью связанного между собой и с многими вариантами положений. Метод расчета указывается на примере для двух характерных случаев; — процесс по получению окиси этилена в реакторе с постоянным слоем катализаторов и агрегат по отделению продуктов реакции с рециркуляцией нереакционированного сырья; — процесс с идеальным реактор котором происходят две последовательные реакции

$$A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C$$

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 39
Д.К. 681.142—52

INHALT

* * *

Leistungen und Perspektiven in der Chemieindustrie Rumäniens 1

* * *

15 Jahre seit der Gründung der Antibiotikafabrik in Iaşi. Darlegung des Ministers der Chemieindustrie M. Florescu 3

GH. VASILIU, I. BACIU

Synthese in der Klasse des Dibenz-p-Dioxyns. Synthese der Dibenz-p-Dioxyn-2-Karboxylsäure, der 2-Dibenz-p-Dioxynilazetatsäure und der 2-Dibenz-p-Dioxynilpropionsäure sowie einiger ihrer Derivate 6

L. FILIPESCU

Über die Regenerationsphase des Amins im modifiziertem Solvay-Verfahren 9

M. IOVU, N. ZIGURA

Synthese einiger flüssigen Ionenaustauscher der Klasse Di-n-Alkylphosphate 13

N. POPOVICI, P. POTOP, L. BRÎNDUŞ, S. NICOLESCU

Wiedergewinnung des SO_2 aus den Abgasen der Schwefelsäureherstellung und Verwendung der anfallenden Erzeugnisse in einer Anlage für Verbunddüngemittel.... 17

G. GRUDER, S. DASCĂLU, R. SLĂVOACĂ

Über die saueren Verfahren zur Gewinnung des Aluminiumoxyds aus nichtbauxitischen Rohstoffen 23

FL. DANEŞ

Ionenaustauschgleichgewichte auf Zeolithen 31

G. M. OSTROVSKI, I. M. VOLIN, V. I. MEŞCOV

Über eine Iterationsmethode für die Berechnung und Optimalgestaltung chemischer und technologischer Prozesse..... 39

V. MARINOIU, D. DUŢĂ, C. FABIAN

Bestimmung der Modelle komplexer Prozesse auf statistischem Weg mit Hilfe des Austauschverfahrens..... 45

G. BAIULESCU, P. MĂRCUŢĂ

Aspekte in bezug auf die Untersuchung der Luftverunreinigung 51

Gh. Vasiliu, I. Baciu: **Synthese in der Klasse des Dibenz-p-Dioxyns. Synthese der Dibenz-p-Dioxyn-2-Karboxylsäure, der 2-Dibenz-p-Dioxynilazetatsäure und der 2-Dibenz-p-Dioxynil-Propionsäure sowie einiger ihrer Derivate.**

Es wurden die 2-Dibenz-p-Dioxynilazetatsäure und die 2-Dibenz-p-Dioxynilpropionsäure durch eine Willgerodt-Kindler-Reaktion auf 2-Azetyldibenz-p-Dioxyn bzw. 2-Propionilbenz-p-Dioxyn synthetisiert. Die Dibenz-p-Dioxyn-2-Karboxylsäure wurde durch eine King-Reaktion auf 2-Azetyldibenz-p-Dioxyn erzielt. Aus diesen Säuren wurden die entsprechenden Ester, sauren Chloride, Hydroazide, Amide und Piperidine synthetisiert.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 6
D.K. 547.655.1

L. Filipescu: **Über die Regenerationsphase des Amins im modifiziertem Solvay-Verfahren**

Die Vermischbarkeit des eterogenen Systems $CaO - CaCl_2 - (C_2H_5)_3N - (C_2H_5)_3NH\ Cl - H_2O$ wurde bei Temperaturen von 20, 30 und 40°C untersucht. Es wurden die Parameter, die die Verteilung der Komponenten zwischen den beiden Phasen beeinflussen, analysiert.

Auf Grund des Gleichgewichtsdiagramms des eterogenen Systems $CaO - CaCl_2 - (C_2H_5)_3N - (C_2H_5)_3 NH\ Cl - H_2O$ wurde die Trennungsausbeute des Triäthylenamins in wässrigen Kalziumchloridlösungen berechnet. Es wurde festgestellt, dass eine maximale Trennungsausbeute bei einem mehr als 25–30%-igen Gehalt an Kalziumchlorid in der wässrigen Lösung und bei Temperaturen um 50°C erzielt werden kann. Das durch Absetzen getrennte Triäthylamid enthält keine Kalziumionen und weist einen geringen Wassergehalt auf.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 9
D.K. 541.123.2:547.333.32

M. Iovu, N. Zigura: **Synthese einiger flüssigen Ionenaustauscher der Klasse Di-n-Alkylphosphate.**

Der Aufsatz enthält die Ergebnisse einer Untersuchung der Reaktion des Phosphoroxychlorids mit Fettalkoholen, die bei der katalytischen Reduktion der synthetischen Fettsäuren anfallen.

Im Verhältnis zum verfolgten Ziel, der Wahl entsprechender Molekularverhältnisse zwischen den Reaktanten und der Unterbrechnung der Reaktion zu einem gewissen Zeitpunkt, können unter bestimmten Bedingungen entweder vorwiegend phosphorhaltige Monoester oder Diester erzielt werden.

Die Monomere finden als antistatische Mittel und die Diester als flüssige Ionenaustauscher Verwendung.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 13
D.K. 661.183.12

N. Popovici, P. Potop, L. Brînduş, S. Nicolescu: **Wiedergewinnung des SO_2 aus den Abgasen der Schwefelsäureherstellung und Verwendung der anfallenden Erzeugnisse in einer Anlage für Verbunddüngemittel.**

Auf Grund vorangehender Forschungen wurde, für die Wiedergewinnung des SO_2 aus den Abgasen der Schwefelsäureherstellung eine Industrieanlage mit günstigen technischen und wirtschaftlichen, Kennziffern in einer Fabrik für Phosphatdünger entwickelt. Es werden die Leistungen der ersten inbetriebgestezten Industriestrecke dargelegt, an der gereinigte Gase mit weniger als 200 Tropfen/m³ SO_2 und eine Ammoniumphosphatlösung erzielt wurden, die im gleichen Werk bei der Bereitung des Phosphatdüngers verwendet wird. Die wiedergewonnenen Gase mit 18% SO_2 werden erneut in die Schwefelsäureanlage geleitet.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 17
D.K. 661.248.004.86

Fl. Daneş: **Ionenaustauschgleichgewichte auf Zeolithen**

Es werden die reinen und gemischten ionischen Formen der natürlichen und künstlichen Zeolithen sowie deren Gewinnungsverfahren untersucht. Gleichzeitig werden auch die Verfahren des Ionenaustausches analysiert, die bei verschiedenen Systhemen Zeolith-wässrige Salzlösung verwendet werden können. Die Untersuchungen umfassten desgleichen die Ionenaustauscheigenschaften der Zeolithen (Leistung, Verbindbarkeit, Selektivitat, Gleichgewichtskonstanten, Wirkungskoeffizienten), Faktoren, die diese Eigenschaften und deren Bewertungsmöglichkeit bestimmen.

Die für den künstlichen A–Zeolithen ermittelten Versuchsdaten, ermöglichen die Zeolithen untereinander wie auch mit Harzkationen zu vergleichen, um auf diese Weise einen Optimalstoff für eine gegebene Austauschoperation zu wählen.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 31
D.K. 661.183.6

G. M. Ostrovski, I. M. Volin, V. I. Meşcov: **Über eine Iterationsmtehode für die Berechnung und Optimalgestaltung chemischer und technologischer Prozesse.**

Es wird eine Iterationsmethode für die Lösung der nichtlinearen Gleichungssysteme mit Enddifferenzen dargelegt, die die technologischen Schemata chemischer Anlagen mit zahlreichen zusammengeschlossenen Ausrüstungen und mehreren variablen Stufen bestimmen. Das Berechnungsverfahren wird durch zwei repräsentative Beispiele veranschaulicht:

– Gewinnungsverfahren des Äthylenoxyds im Reaktor mit fixer Katalysatorenschicht und Trennungsaggregat für Reaktionserzeugnisse mit Rezirkulation der nichtreaktionierten Rohstoffe;

– Prozess mit idealem Reaktor, in dem zwei konsekutive Reaktionen stattfinden.

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 39
D.K. 681.142—52

SOMMAIRE

* * *

Réalisations et perspectives pour l'industrie chimique en Roumanie. 1

* * *

Quinze années d'existence de la Fabrique d'antibiotiques de Jassy. Exposé du ministre de l'industrie chimique, M. Florescu. 3

GH. VASILIU, I. BACIU

Synthèses dans la classe du dibenzo-p-dioxine. La synthèse des acides dibenzo-p-dioxine-2 carboxylique, 2-dibenzo-p-dioxinylacétique, 2-dibenzo-p-dioxinylpropionique et celle de quelques-uns de leurs dérivés..... 6

L. FILIPESCU

Sur la phase de régénération de l'amine dans le procédé de Solvay modifié.. 9

M. IOVU, N. ZIGURA

La synthèse de quelques échangeurs d'ions liquides de la classe des Di-n-alkyle-phosphates 13

N. POPOVICI, P. POTOP, L. BRÎNDUŞ, S. NICOLESCU

Récupération du SO_2 des gaz résiduels de la fabrication de l'acide sulfurique et utilisation des produits résultés dans une installation pour engrais composés..... 17

G. GRUDER, S. DASCĂLU, R. SLĂVOACĂ

Concernant les procédés acides utilisés pour obtenir l'alumine de matières premières non-bauxitiques 23

FL. DANEŞ

Les équilibres d'échange ionique sur les zéolites 31

G. M. OSTROVSKI, I. M. VOLIN, V. I. MEŞCOV

Sur une méthode itérative pour le calcul et l'optimisation des processus chimico-technologiques 39

V. MARINOIU, D. DUŢĂ, C. FABIAN

Etablissement par voie statistique des modèles de processus complexes en utilisant le procédé des échanges..... 45

G. BAIULESCU, P. MĂRCUŢĂ

Aspects concernant les études sur la pollution de l'atmosphère..... 51

Gh. Vasiliu, I. Baciu: **Synthèses dans la classe du dibenzo-p-dioxine. La synthèse des acides dibenzo-p-dioxine-2 carboxylique, 2-dibenzo-p-dioxinylacétique, 2-dibenzo-p-dioxinylpropionique et celle de quelques-uns de leurs dérivés.**

Les acides 2-dibenzo — p — dioxynylacétique et 2-dibenzo-p-dioxynylpropioniques ont été synthétisés en solumettant respectivement le 2-acétyldibenzo-p-dioxine et le 2-propionyl-dibenzo-p-dioxine à une réaction de Willgerodt-Kindler. L'acide dibenzo-p-dioxine-2 carboxylique a été obtenu en soumettant le 2-acétylbibenzo-p-dioxine à une réaction de King.
A partir de ces acides, on a synthétisé les esters, les chlorures acides, les hydrazides, les amides et les pipéridylamides correspondants.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 6
C.D. 547.655.1

L. Filipescu: **Sur la phase de régénération de l'amine dans le procédé de Solvay modifié**

L'auteur a étudié la miscibilité dans le système hétérogène $CaO - Ca\,Cl_2 - (C_2H_5)_3\,N - (C_2H_5)_2NH - Cl - H_2O$ aux températures de 20,30 et 40°C.
Il a analysé les paramètres qui influencent la distribution des composants entre les deux phases. Sur la base du diagramme d'équilibre du système hétérogène $CaO - Ca\,Cl_2 - (C_2H_5)_3\,N - (C_2H_5)_3\,NHCl - H_2O$ on a calculé les rendements de séparation de la triéthylamine des solutions aqueuses de chlorure de calcium. Il en est résulté que les rendements maximums de séparation sont obtenus pour une teneur en chlorure de calcium dans la phase aqueuse, de plus de 25—30% et à des températures situées autour de 50°C. La triéthylamine séparée par décantage ne contient pas d'ions de calcium et sa teneur en eau est faible.

Rev. Chim., **22**, 1971, nr. 1, p. 9
C.D. 541.123.2:547.333.32

M. Iovu, N. Zigura: **La synthèse de quelques échangeurs d'ions liquides de la classe des Di-n-alkyle-phosphates.**

On présente les résultats d'une étude sur la réaction de l'oxychlorure de phosphore avec les alcools gras provenus de la réduction catalytique des acides gras synthétiques.
Dans des conditions déterminées et selon le but poursuivi, il est possible, en choisissant des rapports moléculaires adéquats entre les réactants et en faisant arrêter la réaction à un certain moment, d'obtenir d'une manière prépondérante soit des monoesters, soit des diesters phosphoriques.
Les monoesters sont applicables comme antistatiques et les diesters comme des échangeurs d'ions liquides.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 13
C.D. 661.183.12

N. Popovici, P. Potop, L. Brînduş, S. Nicolescu: **Récupération du SO_2 des gaz résiduels de la fabrication de l'acide sulfurique et utilisation des produits résultés dans une installation pour engrais composés.**

Les auteurs ont réalisé en se basant sur des recherches antérieures, une installation industrielle pour la récupération du SO_2 des gaz résiduels provenus de la fabrication de l'acide sulfurique et dont les indicateurs techniques et économiques sont favorables grâce à l'intégration du système dans une fabrique d'engrais phosphatiques.
On présente les performances de la première ligne industrielle entrée en fonction: obtention de gaz purifiés, à moins de 200 ppm de SO_2 et d'une solution de phosphate d'ammonium utilisée dans la même usine, à la production des engrais phosphatiques. Les gaz récupérés contenant 18% de SO_2 ont été recirculés dans l'installation d'acide sulfurique.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 17
C.D. 661.248.004.86

Fl. Daneş: **Les équilibres d'échange ionique sur les zéolites**

L'auteur étudie les formes ioniques pures et mixtes des zéolites naturels et synthétiques, les moyens de les obtenir et les méthodes d'échange ionique applicables aux différents systèmes zéolite-solution saline aqueuse.
On analyse aussi les propriétés d'échange ionique des zéolites, (capacités, affinité, sélectivité, constantes d'équilibre, coefficients d'activité), les facteurs dont dépendent ces propriétés et les possibilités de les anticiper. Les résultats expérimentaux concernant le zéolite synthétique A, permettent de comparer les zéolites entre eux et avec les cationites-résines, afin de choisir le matériel optimum pour une opération d'échange donnée.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1 p. 31
C.D. 661.183.6

G. M. Ostrovski, I. M. Volin, V. I. Meşcov: **Sur une méthode itérative pour le calcul et l'optimisation des processus chimico-technologiques.**

L'article expose une méthode itérative pour la solution des systèmes d'équations non-linéaires à différences finies représentant des schémas technologiques d'installations chimiques ayant un grand nombre d'outillages complètement interconnectés et de nombreuses variables d'état.
La méthode est illustrée par deux exemples significatifs:
— le processus d'obtention de l'oxyde d'éthylène dans un réacteur à couche fixe de catalyseurs, muni d'un agrégat pour la séparation des produits de réaction et la recirculation de la matière première qui n'a pas participé à la réaction.
— Un processus dans un réacteur idéal où se déroulent deux réactions consécutives:

$$A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C$$

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 1, p. 39
C.D 681.142—52

REALIZĂRI ŞI PERSPECTIVE IN INDUSTRIA CHIMICĂ DIN ROMÂNIA

Industrializarea socialistă, condiţie esenţială pentru asigurarea bazei materiale necesare progresului în toate domeniile activităţii societăţii noastre, a înregistrat în cincinalul recent încheiat succese deosebite, care situează România printre ţările cu o industrie modernă şi armonios dezvoltată, garanţie a unui avînt continuu pe drumul progresului şi civilizaţiei.

Progresele ştiinţifice şi tehnice în domeniul chimiei au făcut ca industria noastră chimică, furnizoare de materii prime, înlocuitori şi produse de chimizare, factor de progres în toate ramurile economiei noastre, să obţină rezultate remarcabile în cursul cincinalului 1966—1970.

Rezultatele obţinute de industria chimică în anul 1970 şi global pe întregul cincinal, confirmă pe de o parte caracterul ştiinţific şi realist al planului, iar pe de altă parte materializează eforturile făcute de economie prin alocarea de fonduri de investiţii pentru dezvoltarea ramurii, precum şi cele pe care le-au depus toţi lucrătorii din acest sector.

Volumul producţiei globale realizat de unităţile industriei chimice în anul 1970 a fost de 2,6 ori mai mare decît realizările anului 1965, reprezentînd un ritm mediu anual de creştere de 21,5 %. Elocvent este faptul că numai sporul de producţie din anul 1970 în comparaţie cu realizările anului 1969, este aproape egal cu valoarea întregii producţii din 1960 a întreprinderilor din industria chimică.

Aceste rezultate au putut fi obţinute ca urmare a volumului important de investiţii destinat industriei chimice, — circa 20% din totalul investiţiilor pentru industrie —, prin intrarea în funcţiune în perioada 1966—1970 a peste 200 capacităţi noi industriale, la care se adaugă numeroase acţiuni de modernizare şi dezvoltare a unităţilor existente, ceea ce a contribuit la diversificarea producţiei chimice, la lărgirea bazei de materii prime şi produse chimice pentru celelalte ramuri ale economiei naţionale.

Numai în anul 1970 s-au dat în funcţiune un număr de 46 obiective industriale printre care se numără instalaţiile: de fire poliesterice la Iaşi, celofibră la Brăila, fibre melana la Săvineşti; instalaţiile de sinteză fină, medie, opiacee, acid glutamic şi glutanat de sodiu la Uzina de medicamente — Bucureşti; dezvoltarea producţiei de cauciuc sintetic la Uzina de cauciuc din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej şi altele, ceea ce a contribuit la mărirea bazei tehnice a industriei chimice pentru valorificarea complexă a bazei de materii prime şi diversificarea producţiei chimice.

Noile capacităţi intrate în funcţiune în cincinalul ce s-a încheiat, precum şi dezvoltarea întreprinderilor existente a determinat ca participarea producţiei chimice în volumul întregii producţii industriale a ţării noastre să crească de la 6,7% în 1965 la 10,5% în 1970.

Paralel cu extinderea bazei tehnico-materiale a avut loc un proces intern de formare a unui număr important de cadre, cu pregătirea şi responsabilitatea profesională impusă de gradul înalt de tehnicitate a instalaţiilor şi de complexitatea proceselor tehnologice. Creşterea continuă a nivelului de pregătire a acestor cadre, folosirea mai raţională a forţei de muncă şi întărirea disciplinei tehnologice, au condus la sporirea productivităţii muncii într-un ritm superior celui înregistrat pe întreaga industrie.

Productivitatea muncii înregistrată în 1970 de întreprinderile Ministerului Industriei Chimice a fost cu 14,7% mai mare decît în 1969 şi cu 88 % decît cea realizată în 1965. Peste 74 % din sporul de producţie ce s-a realizat în anul trecut în comparaţie cu anul 1965, este datorat creşterii productivităţii muncii.

Depăşirea an de an a sarcinilor de producţie la o serie întreagă de produse, precum şi îmbunătăţirea calităţii producţiei ca urmare a contribuţiei aduse de unităţile de cercetare şi de colectivele tehnice din întreprinderi, au asigurat o creştere a exportului în 1970 de peste 2 ori faţă de 1965.

Creşterea producţiei de îngrăşăminte chimice în 1970 cu peste 24% faţă de anul 1969 şi de peste 2 ori faţă de 1965 şi a produselor pentru combaterea dăunătorilor cu 40 % faţă de anul premergător cincinalului, se încadrează în efortul general al statului nostru de dezvoltare şi modernizare tehnică a producţiei agricole.

Dezvoltarea şi diversificarea producţiei de materiale plastice şi răşini sintetice a determinat ca producţia acestora în anul 1970 să crească cu aproape 3 ori faţă de cea realizată în 1965.

Producţia de fire şi fibre chimice a căror pondere în balanţa de materii prime pentru industria textilă a crescut an de an, a fost în 1970 de 3,6 ori mai mare decît cea realizată în anul premergător cincinalului.

Creşterea medie anuală de peste 10 % înregistrată de industria noastră de medicamente în cursul cincinalului încheiat a determinat ca la finele anului 1970 valoarea producţiei realizate să marcheze o creştere de 69 % faţă de 1965.

Ritmul de creştere ridicat al industriei chimice organice s-a materializat în creşterea susţinută a producţiei de coloranţi, negru de fum, solvenţi organici, lacuri şi vopsele, auxiliari pentru industria textilă şi pielărie, plastifianţi pentru prelucrarea materialelor plastice, anvelope şi camere de aer, produse prelucrate din materiale plastice.

În paralel cu dezvoltarea celorlalte sectoare ale industriei chimice o creştere substanţială a producţiei a cunoscut-o şi sectorul anorganic prin punerea în funcţiune în perioada considerată a unor noi capacităţi de sodă calcinată şi caustică, construirea unor noi capacităţi de acid sulfuric şi carbid, precum şi o gamă întreagă de săruri minerale cerute de celelalte ramuri ale economiei naţionale.

Trăsătura caracteristică a industriei chimice în noul cincinal îl constituie înaltul ei dinamism, determinat de cerința majoră a valorificării superioare a resurselor naturale ale țării noastre, de necesitățile mereu crescînde de produse chimice ale tuturor ramurilor economiei atît pe plan intern, cît și pe piața mondială.

Sarcinile de plan pe anul 1971 se înscriu în programul complex de dezvoltare a industriei chimice pe perioada 1971—1975, realizarea lor avînd un rol hotărîtor în înfăptuirea cu succes a acestui program. El este rezultatul unei largi acțiuni de mobilizare a resurselor interne ale întreprinderilor, de punere în valoare a experienței tehnice și capacității creatoare a lucrătorilor din industria noastră chimică.

În comparație cu realizările anului trecut, planul pe anul 1971 al Ministerului Industriei Chimice prevede o creștere a producției globale cu 12,3%. Creșteri importante sînt prevăzute în sectoarele furnizoare de materii prime pentru celelalte ramuri industriale sau de produse necesare chimizării agriculturii. Astfel, în acest an urmează să se producă cu 45% mai multe îngrășăminte decît în 1970, cu 18% mai multe materiale plastice și rășini sintetice, cu 22% mai multe fire și fibre sintetice, cu 23% mai mult carbid, cu 14% mai mult cauciuc sintetic. Sporuri însemnate de producție sînt prevăzute în industria prelucrătoare a materialelor plastice, anvelope, lacuri și vopsele, medicamente și coloranți.

Nivelul productivității muncii în anul acesta prezintă o creștere de 10,8% față de realizările anului 1970, la aceasta contribuind în special organizarea superioară a producției și a muncii prin aplicarea studiilor elaborate în acest sens.

Un rol deosebit în realizarea nivelelor de producție stabilite prin planul cincinal pentru anul 1971 îl are programul de investiții. Pe baza investițiilor alocate pentru anul 1971 — al căror volum este cu circa 70% mai mare decît realizările anului 1970 — patrimoniul industriei chimice va spori cu 38 capacități industriale noi. Printre instalațiile noi ce vor intra în producție anul acesta se menționează cele de acid fosforic și superfosfat concentrat la Uzina de superfosfat și acid sulfuric—Năvodari; acid sulfuric, acid fosforic, superfosfat concentrat la Uzina chimică—Valea Călugărească; sodă calcinată, sodă caustică la Uzina de produse sodice — Govora; cuptorul nr. 6 de carbid la Combinatul chimic — Tîrnăveni; instalația de formaldehidă la Combinatul chimic—Victoria.

Este un program care necesită eforturi deosebite din partea tuturor factorilor angajați în dezvoltarea acestei ramuri.

Pentru intrarea la timp în producție a noilor obiective s-au corelat termenele de punere în funcțiune cu cele de livrare a utilajelor, luîndu-se totodată măsurile necesare în vederea asigurării condițiilor de lucru, prin mobilizarea eforturilor specialiștilor din unități, precum și a proiectanților și a cadrelor de cercetare din institutele și laboratoarele uzinale, pentru soluționarea operativă și eficientă a problemelor ce se pot ivi în perioada probelor tehnologice și după intrarea în funcțiune.

Există deplina încredere că prin eforturile conjugate ale proiectanților, beneficiarilor, constructorilor și furnizorilor de utilaje, vor putea fi rezolvate problemele complexe pe care le ridică programul de dezvoltare a industriei noastre chimice.

Sarcinile substanțial mărite care revin industriei chimice în acest an din cincinalul 1971—1975, impun măsuri energice pentru asigurarea folosirii din plin a utilajelor și instalațiilor la întreaga lor capacitate, valorificînd cu maximum de eficiență timpul de lucru, resursele materiale și energetice de care dispune.

Ritmul înalt de dezvoltare a industrei chimice impune o preocupare sporită a tuturor factorilor de răspundere pentru realizarea într-un timp cît mai scurt al parametrilor tehnico-economici proiectați la toate capacitățile existente, pentru că la acest nivel s-au fixat sarcinile de plan, producție pe care contează economia.

O contribuție însemnată la dezvoltarea și diversificarea industriei noastre chimice în anul 1971 și în următorii ani o va aduce aplicarea industrială a rezultatelor cercetării proprii. În acest an vor fi aplicate în industrie 89 de teme de cercetare încheiate, din care 19 se vor realiza pe instalații noi. Printre domeniile abordate, o bună parte se referă la asimilarea de tehnologii pentru noi produse chimice de mic tonaj și auxiliari, în scopul eliminării importului și satisfacerii necesarului intern.

Valoarea producției globale ce se va obține ca urmare a aplicării în industrie a acestor teme la atingerea capacităților proiectate va depăși 1,9 miliarde lei.

Activitatea cadrelor de cercetare din industria chimică se va desfășura în anul 1971 în cadrul a peste 500 de teme, a căror rezolvare va constitui baza tehnologică pentru un număr important de produse chimice prevăzute a se realiza în anii următori.

Anul 1971 marchează începutul unei etape noi în dezvoltarea industriei noastre chimice, menite să aducă îmbunătățiri calitative și structurale esențiale.

De la o industrie axată în principal pe satisfacerea cerințelor celorlalte ramuri industriale și ale agriculturii, industria noastră chimică va deveni o ramură capabilă să aducă o contribuție din ce în ce mai mare la activitatea de comerț a țării noastre prin crearea unor capacități care să asigure un disponibil substanțial și continuu pentru export.

Exportul de produse chimice va fi în anul 1971 cu 30% mai mare decît cel realizat anul trecut. În acest an se vor livra la export cantități sporite de carbid, policlorură de vinil, polietilenă, îngrășăminte cu azot, fire și fibre chimice, medicamente, negru de fum, concomitent cu lărgirea gamei de produse chimice destinate exportului.

Profilarea unor instalații existente și construirea unor capacități noi, în exclusivitate sau în cea mai mare parte destinate producției pentru export, va face ca industria chimică din România să devină un partener important pe piața mondială a produselor chimice.

Anul 1971 pune, de asemenea, în fața industriei chimice o serie de sarcini de o importanță deosebită pentru definitivarea celor mai eficiente direcții de dezvoltare în anii viitori. În acest scop sînt în curs de elaborare împreună cu celelalte ramuri ale economiei naționale, programe prioritare pentru lărgirea bazei de materii prime, în primul rînd pe baza valorificării rezultatelor cercetărilor proprii, precum și studii privind evoluția pieței internaționale cu produse chimice.

Sarcinile sporite ce revin industriei chimice în anul 1971 și în următorii ani ai cincinalului, impun o concentrare și mai mare a eforturilor atît la nivelul ministerului, centralelor, grupurilor industriale, institutelor de cercetări și proiectări, cît și în cadrul fiecărei unități în parte, în vederea îndeplinirii în mod exemplar a sarcinilor de mare răspundere ce le stau în față în această perioadă.

De altfel, baza tehnico-materială a industriei noastre chimice, experiența dobîndită de cei peste 135 mii lucrători din unitățile Ministerului Industriei Chimice în două decenii de continuă dezvoltare ne îndreptățesc să credem că sarcinile complexe ce stau în față atît în 1971, cît și în următorii ani vor fi îndeplinite cu succes. Lucrătorii din industria chimică nu vor precupeți nici un efort pentru ca industria chimică să contribuie din plin, în continuare, la dezvoltarea economiei noastre naționale.

15 ANI DE EXISTENȚĂ A FABRICII DE ANTIBIOTICE—IAȘI

În zilele de 11 și 12 decembrie 1970, la Fabrica de antibiotice-Iași, a avut loc o sesiune științifică festivă cu prilejul împlinirii a 15 ani de la darea în funcțiune a acestei mari unități industriale cu profil de fabricație biotehnologic.

Realizarea primei șarje de penicilină în noaptea de 10/11 decembrie 1955 a avut la bază cinci ani de cercetări efectuate de fostul Institut de Cercetări antibiotice — București (ICAB), transformat ulterior în filială a Institutului de cercetări chimico-farmaceutice și colaborarea cu un larg colectiv de specialiști sovietici, care au asistat la montarea și darea în funcțiune a utilajelor de produse antibiotice și de vitamine pe cale biosintetică. Acest eveniment a fost urmat de o continuă amplificare și diversificare a cercetării producției industriale de antibiotice, de vitamine, de hormoni steroizi, de aminoacizi, de alcaloizi etc.

Pentru a comemora — în cadru festiv — cei 15 ani de rodnică activitate, Fabrica de antibiotice — Iași a organizat o sesiune științifică, la care au participat ministrul industriei chimice Mihail Florescu, Miu Dobrescu, prim secretar al Comitetului județean de partid și membru supleant al C.C. al P.C.R., I. Bucur, directorul Centralei industriale de medicamente și coloranți, N. Bîlbîe director al Institutului dr. C. Cantacuzino — București, și numeroase alte cadre de conducere din institutele de învățămînt superior, institutele de cercetări cu profil medical, farmaceutic, agronomic etc., profesori din cadrul învățămîntului superior, specialiști în domeniile de aplicare a produselor biotehnologice, medici farmaciști, agronomi, medici veterinari etc.

Au participat în total 575 de invitați din țară și din Municipiul Iași, alături de cei peste 200 de specialiști cu calificare superioară din cadrul Fabricii de antibiotice — Iași.

Manifestarea festivă care a avut loc s-a caracterizat printr-o înaltă ținută reprezentînd o trecere în revistă a realizărilor și făcînd o analiză a perspectivelor privind extinderea, amplificarea și diversificarea cercetării și producției biotehnologice la această complexă unitate industrială.

În cuvîntul de deschidere, directorul Fabricii de antibiotice, biolog Veronica Ardelean-Enescu, a relatat evoluția cercetărilor și producției industriale a fabricii. Pornind, în decembrie 1955, de la un singur produs, penicilina G, sare potasică cristalizată, în prezent se produc peste 100 de preparate farmaceutice diverse, pentru uz uman, veterinar și zootehnic. Producția globală și productivitatea muncii au crescut de cîteva zeci de ori, aceasta ca urmare a unui vast program de modernizare, automatizare și optimizare a proceselor tehnologice, dublate de un riguros control al calității materiilor prime, fazelor de producție și produselor finite, conform celor mai exigente norme STAS și farmacopeei internaționale. Exigența unor laboratoare biologic-analitice și tehnologice bine utilate și a unor specialiști de înaltă calificare, colaborarea fructuoasă cu institute de cercetări de renume, ca ICECHIM, ICCF, ICSMCF, stau la baza continuei îmbunătățiri a producției, a asimilării de noi produse și noi procese tehnologice. Sprijinul permanent și înalta înțelegere a organelor superioare de partid și a conducerii MICh, au garantat baza materială și morală a progresului continuu, realizat în toate direcțiile de colectivul de muncitori de toate gradele de calificare, de specialiști, de cercetători și de tehnologi, de cadre auxiliare și administrative.

În prezent se produce anual o serie variată de antibiotice (penicilină și derivați, peniciline de semisinteză, tetracicline și derivați, kanamicină și griseofulvină etc.), alături de cantități însemnate de vitamine, hormoni steroizi, biostimulatori pentru uz zootehnic și produse galenice. În viitorii cinci ani producția globală va crește de 2,6 ori, fapt care implică o extindere și o diversificare a profilului de fabricație și o ridicare a productivității cu 68%, însoțită de substanțiale reduceri ale prețului de cost. De asemenea s-a relevat contribuția diferitelor sectoare productive și de cercetare în obținerea rezultatelor prezentate, menționîndu-se elaborarea unui număr de 35 de invenții originale în cadrul Fabricii de antibiotice — Iași și în colaborare cu diverși specialiști de la alte unități, dintre care unele brevetate în străinătate.

În cadrul sesiunii științifice a luat apoi cuvîntul Mihail Florescu, ministrul industriei chimice, care a prezentat o amplă expunere pe care o redăm în continuare.

În cuvîntul său, Miu Dobrescu prim-secretar al Comitetului județean de partid, a dat o înaltă apreciere întregii activități a colectivului de salariați ai fabricii, în toate direcțiile: pe linie de producție, cercetare, activitate politică, socială etc. subliniind totodată și latura sportivă a activității F.A.I., în care echipa de volei feminină este campioana țării.

Cele 14 comunicări, care au constituit obiectul expunerii și discuțiilor purtate în cadrul sesiunii științifice, au reprezentat contribuția unor specialiști colaboratori din exterior și a cadrelor de specialitate din cadrul Fabricii de antibiotice Iași, abordînd la un înalt nivel științific probleme diverse, acoperind fazele cele mai interesante din domeniul cercetării, producției și aplicării produșilor de biotehnologie.

La discuții au luat cuvîntul numeroși oameni de știință, profesori universitari, conducători de fabrici și instituții etc., care au relevat rolul multiplu al activității F.A.I. în viața economică și științifică a municipiului Iași și, în același timp, au subliniat poziția marcantă în întregul complex tehnic și științific pe plan republican, prin faptul că această întreprindere, cu dublu profil de producție — cercetare, reprezintă o unitate biotehnologică de tip modern, care completează configurația actuală a industriei medicale, cercetărilor biologice, aplicațiilor științifice de ordin divers, începînd de la automatică și terminînd cu biologie moleculară.

Întreaga manifestare a constituit un prilej de retrospectivă critică și de analiză științifică a numeroase probleme și realizări de ordin divers, de prezentare și discutare operativă a perspectivelor de dezvoltare a primei unități industriale de biotehnologi din Republica Socialistă România la care prezența conducerii Ministerului Industriei Chimice și cea județeană a Comitetului de Partid a constituit un imbold mobilizator.

Expunerea tovarăşului Mihail Florescu Ministrul Industriei Chimice la sesiunea ştiinţifică festivă de la Fabrica de antibiotice Iaşi

Stimaţi tovarăşi,

Permiteţi-mi să vă mulţumesc pentru invitaţia pe care mi-aţi făcut-o de a participa la aniversarea unui deceniu şi jumătate de existenţă a fabricii de antibiotice. Pentru mine, ca şi pentru toţi ceilalţi a căror activitate este legată de industria chimică încă de la începutul dezvoltării ei postbelice, astfel de momente capătă o semnificaţie deosebită, provoacă vibraţii puternice, de ordin afectiv, regeneratoare de energie pentru noi realizări. Retrospectiva pe care o prilejuieşte această aniversare ne duce cu 18 ani înapoi, într-o perioadă de pionerat a dezvoltării industriei chimice, moderne, româneşti.

În iarna anilor 1952—1953, cînd s-au început lucrările pe şantierul Fabricii chimice nr. 2 Iaşi, funcţionau două unităţi noi ale industriei chimice, Combinatul chimic-Victoria şi Uzina Carbochim-Cluj, Fabrica de tananţi-Argeşul Piteşti fiind încă în construcţie. Fabrica chimică nr. 2 din Iaşi, astăzi Uzina de antibiotice, era astfel a patra unitate chimică ce urma să fie construită în cadrul programului de industrializare socialistă a ţării.

Sîntem în această sală mulţi dintre cei care au participat la semnarea actului de naştere a acestei unităţi. Cînd am primit sarcina din partea conducerii de partid şi de stat de a trece la construirea unei fabrici de antibiotice am încercat un puternic sentiment de bucurie şi totodată de mare răspundere. Ne bucuram pentru că această hotărîre oglindea grija deosebită pe care partidul nostru o purta poporului. Simţeam în acelaşi timp răspunderea înfăptuirii unui obiectiv cu o destinaţie profund umanitară, legată direct de sănătatea şi viaţa populaţiei.

Caracterul specific al tehnologiei impunea alegerea unui amplasament care să răspundă celor mai exigente condiţii de puritate atmosferică, precum şi posibilitatea recrutării unui mare număr de cadre cu studii superioare. În căutarea amplasamentului optim am străbătut în vara şi toamna anului 1952 multe locuri — de la Sinaia pînă în nordul Moldovei. Căutările s-au oprit la 7 km de centrul oraşului Iaşi. Ne-am oprit aici pentru că am considerat oraşul Iaşi — centru cultural şi ştiinţific al Moldovei — capabil să asigure tocmai acele cadre înzestrate cu un înalt simţ de răspundere, cu o pregătire profesională exemplară şi cu multă pasiune pentru profesia lor — de care avea nevoie o astfel de fabrică. Iaşul asigura mediul universitar necesar unei activităţi care cerea o pregătire superioară în domeniul chimiei, biologiei şi medicinei. Istoria ulterioară a acestei fabrici a dovedit că nu s-a greşit cînd am ales acest amplasament. Grija Partidului Comunist Român de ridicare a urbei ieşene a încununat decizia. Aşa s-a născut prima mare fabrică modernă la Iaşi.

Un aport important în dezvoltarea cercetării ştiinţifice şi în formarea cadrelor l-a avut Centrul de cercetări antibiotice. Constituit la început ca o secţie în cadrul Institutului de cercetări chimico-farmaceutice, apoi ca institut de sine stătător la Bucureşti şi ulterior la Iaşi, această instituţie a polarizat în jurul ei viitoarele cadre de specialişti ai uzinei. Pregătirea asigurată prin acest institut, completată cu experienţa obţinută în perioada de specializare în ţările socialiste şi îndeosebi în Uniunea Sovietică a permis cadrelor tehnice, muncitorilor şi specialiştilor să pornească fabrica în bune condiţii şi să depăşească în scurt timp capacitatea proiectată.

La 11 decembrie 1955, cînd s-a declarat punerea în funcţiune a acestei fabrici, profilul producţiei cuprindea 3 800 m.u.i. penicilină G (sare de potasiu). Prin începerea acestei fabricaţii se puneau bazele industriei medicamentelor de biosinteză din România. Această mare răspundere revenea unui colectiv a cărui medie de vîrstă nu depăşea pe atunci două zeci şi doi de ani. Cu toate acestea, încă din primele luni de la intrarea în funcţiune, producţia fabricii a crescut considerabil, ca urmare a îmbunătăţirii tehnologiei, creşterii randamentului suşelor. Ceea ce a făcut ca acest colectiv tînăr, cu o experienţă incipientă, să obţină în scurt timp rezultate foarte bune a fost, în primul rînd, pasiunea şi hotărîrea de a dovedi că au meritat încrederea acordată de partidul şi guvernul nostru prin însărcinarea de a realiza o producţie de o importanţă vitală pentru sănătatea populaţiei; a fost sprijinul şi abnegaţia cu care cercetătorii formaţi pe acest profil, specialiştii din institutele de învăţămînt superior ale Iaşului au participat la dezvoltarea producţiei fabricii. Încă de la începutul ei, Fabrica de antibiotice din Iaşi se înscria printre cele mai moderne de acest fel din Europa. Cîteva cifre privind evoluţia producţiei acestei fabrici evidenţiază contribuţia directă pe care colectivul de muncitori, tehnicieni şi ingineri din întreprindere, cadrele de specialişti din institutele noastre de cercetări au avut-o la dezvoltarea acestei activităţi.

Prin îmbunătăţirile tehnologice aduse producţiei de penicilină, aceasta a crescut în 1960 de 2,1 ori faţă de capacitatea pusă în funcţiune în 1955, în 1965 de 4,2 ori, pentru ca în 1970 să depăşească de 8,5 ori nivelul capacităţii iniţiale.

Vă propun ca luna decembrie 1970 s-o declaraţi lună-record a producţiei şi a calităţii. Veţi încheia astfel cincinalul pe măsura talentatului colectiv al fabricii de antibiotice.

Dezvoltarea realizată în 1968 a completat profilul fabricii cu noi produse: 11000 m.u.i. / an streptomicină, 1.100 gr. / an vitamina B-12 şi 6500 kg / an clortetraciclină. Îmbunătăţirea continuă a tehnologiei la aceste produse a făcut posibil ca în acest an producţia de streptomicină să fie de trei ori mai mare decît capacitatea pusă în funcţiune în anul 1958, iar producţia de vitamina B-12 de patru ori mai mare.

În anul 1961, pe instalaţiile existente au fost asimilate penicilina V, tetraciclina şi eritromicina. În comparaţie cu producţia realizată în anul 1962, se produce în acest an de cinci ori mai multă penicilină V, de peste 30 de ori mai multă tetraciclină, de peste zece ori mai multă eritromicină.

Experienţa obţinută de colectivul acestei fabrici, competenţa cu care şi-a adus la îndeplinire sarcinile, au determinat conducerea ministerului să orienteze în continuare dezvoltarea producţiei de antibiotice spre această uzină.

Prin investiţiile realizate în anii 1967—1968 se deschide o nouă etapă în dezvoltarea acestei unităţi: fabricarea produselor de semisinteză pe bază de penicilină (meticilină, ampicilină, oxacilină şi începînd din 1970 cloxacilină) şi a biostimulatorilor (tetraxin, bevitex), pentru agricultură, a cărei tehnologie industrială era definitivată de uzină în 1962.

Dinamismul cu care s-a dezvoltat Fabrica de antibiotice din Iaşi s-a înscris în ritmul general de dezvoltare a industriei noastre chimice, ramură industrială căreia i s-a acordat o atenţie deosebită de către conducerea de partid şi de stat încă de la începutul procesului de industrializare socialistă a ţării.

Peste o treime din producţia de medicamente ce se realizează în acest an este rezultatul activităţii colectivului dumneavoastră. În afară de aprecierea de care se bucură produsele antibiotice româneşti în ţară, ele poartă mesajul priceperii şi hărniciei chimiştilor noştri în peste 35 de ţări.

Este meritul, în primul rînd, al colectivului acestei întreprinderi, al comuniştilor care au îndrumat activitatea lui spre punerea în valoare a potenţialului intelectual şi a capacităţii creatoare a acestuia. Pentru contribuţia adusă în cei cincisprezece ani de activitate, edificării industriei noastre de medicamente, permiteţi-mi ca în numele conducerii Ministerului Industriei Chimice să vă transmit cele mai calde felicitări. Felicit cadrele de specialişti şi cercetători din institutele noastre de proiectare şi de cercetare, din institutele de învăţămînt şi ale Academiei Republicii Socialiste România, care şi-au adus contribuţia la lărgirea profilului acestei unităţi, la continua îmbunătăţire şi înnoire a tehnologiilor.

Mulţumesc cu acest prilej Comitetului judeţean şi municipal de partid, tuturor activiştilor partidului nostru care prin controlul şi îndrumarea calificată pe care au dat-o în permanenţă acestei unităţi, au contribuit la obţinerea frumoaselor rezultate înscrise în bilanţul celor cincisprezece ani de activitate.

Tovarăşi,

Ne aflăm în pragul unei noi etape de activitate, de traducere în viaţă a programului de dezvoltare a economiei naţionale pe următorii cinci ani, stabilit de Directivele celui de-al X-lea Congres al Partidului Comunist Român. Industriei chimice i se acordă în continuare o atenţie deosebită în cadrul acestui

program, constituind ramura care va înregistra cea mai mare dinamică în dezvoltarea industriei noastre socialiste. Volumul investiţiilor alocat industriei chimice în perioada 1971—1975 depăşeşte de peste 2,3 ori realizările anilor 1966—1970. Pînă în anul 1975 producţia globală a industriei noastre chimice, va creşte de peste două ori în comparaţie cu realizările acestui an, înregistrînd un ritm mediu anual de creştere de 16,8%. Dacă ţinem seama că în acest an producţia globală realizată de întreprinderile ministerului va fi de 2,4 ori mai mare decît în 1965, avem imaginea saltului impresionant pe care-l are de făcut industria noastră chimică în cincinalul viitor. Este un program complex care va angaja eforturile sporite ale tuturor lucrătorilor din industria chimică şi din celelalte ramuri industriale care concură la îndeplinirea programului nostru de dezvoltare.

În afara creşterii considerabile a volumului producţiei, cincinalul viitor pune în faţa noastră sarcina unui salt calitativ în ceea ce priveşte structura producţiei şi eficienţa economică a industriei noastre chimice.

Din însărcinarea tovarăşului N. Ceauşescu, Consiliul Economic şi Ministerul Industriei Chimice au elaborat un program special de dezvoltare a industriei de medicamente.

Pe această bază, grija deosebită a Statului nostru pentru sănătatea populaţiei se desprinde încă o dată şi din planul de dezvoltare a industriei de medicamente, în care vor fi investite aproape 1,8 miliarde lei. La aceasta se vor adăuga creşterile de producţie ca urmare a îmbunătăţirii tehnologiilor şi a unei mai bune utilizări a capacităţilor existente.

Varietatea mare de substanţe medicamentoase, eficienţa terapeutică limitată în timp a multora dintre acestea necesită înnoirea continuă a nomenclatorului prin introducerea de noi sortimente cu eficacitate sporită. Este cunoscut că începînd din anul 1969 valoarea exportului nostru de medicamente este superioară importului. Creşterea activităţii de comerţ exterior în domeniul medicamentelor, determinată şi de neeconomicitatea producţiei unor serii mici de specialităţi, care determină extinderea colaborării internaţionale, impune în continuare o exigenţă deosebită şi o adaptabilitate rapidă la cerinţele consumatorilor externi, descoperirea unor medicamente cu caracter original.

Producţia de medicamente va creşte pînă în 1975 cu 70% faţă de anul 1970, iar exportul cu 80%.

Ritmul de dezvoltare a producţiei Fabricii de antibiotice-Iaşi va depăşi ritmul prevăzut pentru întreaga industrie de medicamente, ceea ce reflectă importanţa acordată activităţii acestei unităţi.

Planul cincinal prevede o creştere a producţiei fabricii pînă în 1975 de 2,16 ori faţă de anul 1970. La nivelul anului 1975, producţia fabricii va reprezenta 47,7% din întreaga producţie globală a sectorului de medicamente. Pentru asigurarea acestei dezvoltări, circa 42% din fondurile de investiţii alocate în perioada 1971—1975 sectorului de medicamente vor fi utilizate în această întreprindere.

Existenţa în oraşul Iaşi a unei puternice industrii de medicamente, a unei laborioase şi rodnice activităţi de cercetare, atît în fabrică, în filiala institutului nostru, cît şi în institutele de învăţămînt superior, au creat condiţii favorabile pentru dezvoltarea şi extinderea nomenclatorului de produse al acestei unităţi. Se au în vedere, în primul rînd, reprofilarea unor instalaţii existente şi dezvoltarea producţiei de biosinteză şi semisinteză. Prin realizarea unei capacităţi de 35 000 t/an vamixuri şi creşterea producţiei de biostimulatori cu 3900 t Fabrica de antibiotice-Iaşi va aduce o contribuţie însemnată la îndeplinirea programului de dezvoltare a zootehniei, aprobat de Plenara Comitetului Central al Partidului.

Avînd avantajul unei mai bune toleranţe a organismului uman şi constituind în acelaşi timp modele de sinteză pentru un mai mare număr de medicamente, substanţele medicamentoase de origină vegetală constituie un mijloc de tratament foarte mportant în terapeutica modernă, reprezentînd în acelaşi timp şi un important domeniu de investigaţie ştiinţifică. În ţările cu industrie chimico-farmaceutică dezvoltată, producţia medicamentelor de origină vegetală ocupă un loc important. În 1967, Republica Federală a Germaniei a produs substanţe şi extracte de origină vegetală în valoare de 213 milioane DM, din care 45% au fost destinate exportului. În Republica Populară Ungară, Republica Populară Polonă, Republica Populară Bulgaria şi R.S. Cehoslovacia se acordă o atenţie mai mare decît în ţara noastră valorificării la nivel superior a plantelor medicinale. Republica Populară Ungară este cunoscută pe piaţa internaţională cu produse de mare importanţă, cum sînt: morfina, glicozidele digitalice. Republica Socialistă Cehoslovacia a înregistrat o serie de progrese în industrializarea alcaloizilor din cornul secarei şi în producerea derivaţilor de semisinteză.

Posibilităţile pe care le oferă ţara noastră pentru organizarea unor culturi specializate de plante medicinale, precum şi abundenţa florei spontane creează condiţii favorabile dezvoltării unei industrii de extracte vegetale pentru medicamente.

Rentabilitatea prelucrării plantelor medicinale reiese din tabela următoare:

Denumirea plantei	Valoarea în lei valută:			
	1 tonă plantă	substanţă activă obţinută din 1 t plantă	produs semisinteză	produs condiţionat
Degeţel (Digitalis lanata)	2 300	16 000	80 000	150 000
Secară cornută (Claviceps purpurea)	9 000	70 000	300 000	720 000
Laur (Datura innoxia)	2 000	4 500	—	19 000

Conducerea partidului nostru a trasat industriei chimice sarcina de a pune în valoare acest potenţial economic. Ea a fost concretizată în programul nostru de dezvoltare prin investiţia prevăzută a se realiza în cadrul industriei de medicamente din Iaşi pentru o capacitate de 1,5 t/an extracte vegetale.

Tovarăşi,

Prezentarea sumară a programului nostru pentru cincinalul viitor reflectă rolul deosebit pe care îl are Fabrica de antibiotice din Iaşi în dezvoltarea producţiei de medicamente din ţara noastră. Este o sarcină de mare răspundere ce revine colectivului acestei fabrici, pe măsura experienţei, maturităţii şi competenţei tehnice dobîndite de-a lungul unei activităţi de un deceniu şi jumătate. Fabrica de antibiotice Iaşi, prin care industria chimică a pus piciorul pe pămîntul Iaşilor, astăzi preponderentă în activitatea industrială a oraşului, va rămîne în continuare prin volumul şi specificul producţiei sale un obiectiv de seamă al industriei noastre chimice.

Avînd convingerea că întregul colectiv al fabricii, specialiştii acestui oraş care lucrează în domeniul medicamentelor, Institutul de cercetări şi celelalte institute şi catedre din învăţămîntul universitar de chimie, biologie şi medicină folosind posibilităţile ce se oferă în experimentarea unor produse noi, originale, în clinicile din oraş, vor ridica şi mai mult prestigiul acestei unităţi, confirmînd, prin rezultatele muncii lor, încrederea acordată prin sarcinile ce le-au fost încredinţate.

Vă urez ca în viitor întreaga dumneavoastră activitate să fie încununată de un succes deplin, aşa cum a fost şi pînă acum şi mai mult.

● ● ●

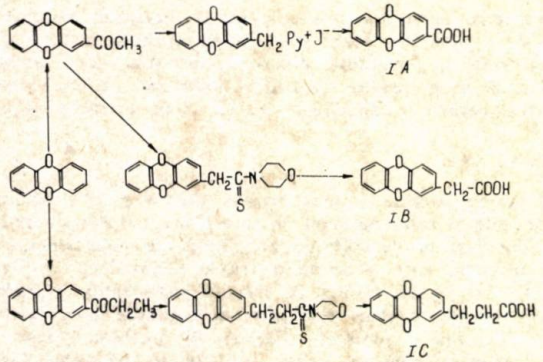
Gh. Vasiliu şi I. Baciu

SINTEZE IN CLASA DIBENZ-*P*-DIOXINULUI

Sinteza acizilor dibenz-*p*-dioxin-2-carboxilic, 2-dibenz-*p*-dioxinilacetic şi 2-dibenz-*p*-dioxinilpropionic, precum şi a unor derivaţi ai lor

Importanţa mereu crescîndă pe care o prezintă compuşii heterociclici şi în special derivaţii lor carboxilici, atît din punct de vedere practic, cît şi teoretic, a determinat sintetizarea prin metode convenabile a acizilor dibenz-*p*-dioxin-2-carboxilic (IA), 2-dibenz-*p*-dioxinilacetic (IB) şi 2-dibenz-*p*-dioxinilpropionic (IC), cu scopul de a obţine noi compuşi cu posibilă acţiune fiziologică şi pentru a compara proprietăţile lor şi ale derivaţilor lor în raport cu poziţia grupării funcţionale faţă de nucleul dibenz-*p*-dioxinic.

Acizii IB şi IC au fost sintetizaţi printr-o reacţie Willgerodt-Kindler asupra 2-acetil-, respectiv 2-propionil-dibenz-*p*-dioxinului, în timp ce acidul dibenz-*p*-dioxin-2-carboxilic a fost obţinut prin aplicarea reacţiei King asupra 2-acetildibenz-*p*-dioxinului.



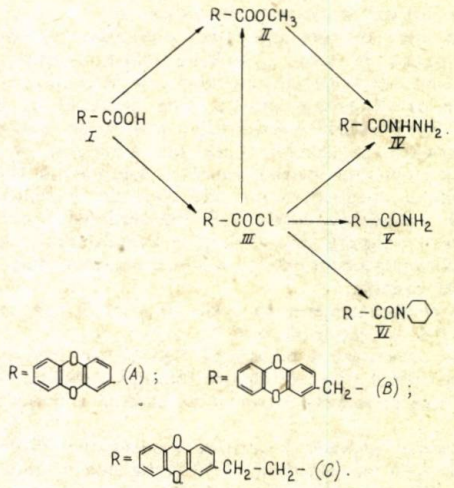
Materiile prime, 2-acetil- şi 2-propionildibenz-*p*-dioxinul, au fost obţinute prin acetilarea [1], respectiv prin propionarea directă a dibenz-*p*-dioxinului, obţinut la rîndul său din *o*-clor-fenol [2], în prezenţa carbonatului de potasiu şi a cuprului bronz.

Esterii IIA, IIB şi IIC au fost obţinuţi atît prin esterificarea directă cu alcool metilic în prezenţă de HCl gazos, precum şi prin tratarea clorurilor respective cu alcool metilic în exces. Punctele de topire mixte ale produşilor obţinuţi pe cele două căi nu au dat depresiune.

Prin tratarea acizilor cu pentaclorură de fosfor în mediu de benzen anhidru s-au obţinut clorurile acide respective, IIIA, IIIB şi IIIC.

Hidrazidele IVA, IVB şi IVC au fost obţinute atît prin tratarea clorurilor acide cu hidrat de hidrazină în exces, cît şi prin reacţia dintre esterii IIA, IIB şi IIC şi hidratul de hidrazină în mediu de alcool etilic. Şi în acest caz punctele de topire mixte ale produşilor obţinuţi prin cele două metode nu au prezentat depresiune.

Amidele VA, VB şi VC şi piperidilamidele VIA, VIB şi VIC au fost obţinute prin tratarea clorurilor acide respective cu amoniac şi, respectiv, cu piperidină în exces.



2-Acetildibenz-*p*-dioxinul şi 2-propionildibenz-*p*-dioxinul dau o coloraţie roşu-brună cu acidul sulfuric concentrat în prezenţa unui oxidant, în timp ce acizii IA, IB şi IC, precum şi derivaţii lor dau în aceleaşi condiţii coloraţii albastre.

Spectrele I.R. ale compuşilor sintetizaţi confirmă structura presupusă.

Principalele caracteristici ale acizilor IA, IB şi IC, precum şi ale derivaţilor lor sînt trecute în tabela 1.

În concluzie, au fost sintetizaţi 20 de compuşi noi în clasa dibenz-*p*-dioxinului, extinzîndu-se în acelaşi timp reacţiile de substituţie electrofilă asupra nucleului dibenz-*p*-dioxinic, prin propionarea directă a acestuia. Acidul dibenz-*p*-dioxin-2-carboxilic a fost obţinut pe o nouă cale.

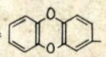
Partea experimentală

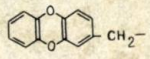
Prepararea dibenz-p-dioxinului a fost făcută după Vollmann [2], cu deosebirea că s-a lucrat într-un balon de sticlă Jena şi în prezenţă de cupru bronz. P.t. = 119° (din benzen). Rd. = 50—52%.

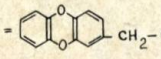
Prepararea 2-acetildibenz-p-dioxinului. S-a lucrat conform datelor din literatură [1]. P.t. = 133—134° (din alcool etilic).

Tabela 1

Formulă generală	Punct de topire, °C			Randament, %			Spectru I.R., cm^{-1}			Analiză elementară		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
I R — COOH	241—243	167—168	168—169	53	76	63	ν_{CO}: 1 710 ν_{OH}: 3 460	ν_{CO}: 1 720 ν_{NH}: 3 465	ν_{CO}: 1 715 ν_{OH}: 3 455	C% calculat 68,42 găsit 68,71 H% calculat 3,50 găsit 3,42	C% calculat 69,42 găsit 69,27 H% calculat 4,13 găsit 4,02	C% calculat 70,30 găsit 70,45 H% calculat 4,68 găsit 4,73
II R — $COOCH_3$	110—111	85—86	56—57	96	95	82	ν_{CO}: 1 755	ν_{CO}: 1 750	ν_{CO}: 1 750	—	—	—
III R — COCl	120—121	110—112	87—89	59	75	74	ν_{CO}: 1 770	ν_{CO}: 1 775	ν_{CO}: 1 805	—	—	—
IV R—$CONHNH_2$	238—239	226—227	184—186	69	63	67	ν_{CO}: 1 650 ν_{NH}: 3 460	ν_{CO}: 1 680 ν_{NH}: 3 440	ν_{CO}: 1 685 ν_{NH}: 3 450	N% calculat 11,57 găsit 11,40	N% calculat 10,93 găsit 11,14	N% calculat 10,37 găsit 10,73
V R — $CONH_2$	231—232	220—221	174—175	86	84	79	ν_{CO}: 1 670 ν_{NH}: 3 935	ν_{CO}: 1 675 ν_{NH}: 3 480	ν_{CO}: 1 675 ν_{NH}: 3 485	N% calculat 6,14 găsit 6,15	N% calculat 5,80 găsit 5,88	N% calculat 5,49 găsit 5,52
VI R — CON⟨⟩	124—126	103—105	78—80	58	86	60	—	—	—	N% calculat 4,74 găsit 4,67	N% calculat 4,53 găsit 4,77	N% calculat 4,33 găsit 4,56
VII R—CS—N⟨⟩O	—	177—179	145—146	—	87	81	—	—	—	—	N% calculat 4,13 găsit 4,03	N% calculat 4,10 găsit 4,18

A : R = 

B : R = 

C : R = 

Sinteza 2-propionildibenz-p-dioxinului. Într-un balon de 1 000 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, cu agitator mecanic și cu pîlnie de picurare, se dizolvă 60 g dibenz-*p*-dioxin în 500 ml sulfură de carbon anhidră, la care se adaugă 57 g $AlCl_3$ anhidră; se răcește cu gheață și cu sare. Se picură sub agitare 31 g clorură de propionil proaspăt distilată, timp de o oră. Amestecul de reacție este lăsat la temperatura camerei timp de 12 ore, agitînd ocazional. Pentru definitivarea reacției se încălzește la reflux pe baie de apă, timp de 15 minute. Amestecul de reacție se descompune cu apă și gheață. Se filtrează precipitatul, iar stratul de sulfură de carbon se spală cu o soluție de carbonat de sodiu, apoi cu apă și se usucă pe clorură de calciu anhidră.

După îndepărtarea sulfurii de carbon, se obține un produs solid galben-brun, care se distilează în vid. Se colectează fracțiunea care distilează între 188 și 191°C/3 torri. Cristale albe cu p.t. = 83—85°C (din alcool etilic). Rd. = 33g.

găsit, %, C 74,88; H 5,33

pentru $C_{15}H_{12}O_3$ calculat % C 75,01; H 5,02

Obținerea acidului dibenz-p-dioxin-2-carboxilic (IA)

Un amestec format din 9 g acetildibenz-*p*-dioxin, 10,2 g iod și 24 ml piridină anhidră se încălzește la reflux slab timp de două ore. După răcire se filtrează sarea de piridiniu la trompă și se spală cu apă distilată și se usucă. Produs galben-brun cu p.t. = = 227—229°C (cu descompunere).

Sarea de piridiniu obținută se introduce într-un balon de 250 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, împreună cu o soluție de 7 g NaOH în 150 ml apă și se încălzește pe baie de apă timp de 1,5 ore. Se acidulează cu HCl (soluție 1 : 1), se filtrează și se usucă. Se recristalizează din acid acetic-apă (2 : 1). Produsul alb cristalin, cu p.t. = 241—243°C, nu prezintă depresiune a punctului de topire mixt cu compusul obținut pe altă cale [3].

găsit % C 68,71; H 3,42

pentru $C_{13}H_8O_4$, calculat % C 68,42; H 3,50

$\nu_{CO\ (acid)}$ ..... 1 710 cm^{-1}

ν_{OH} ..... 3 460 cm^{-1}

Sinteza tiomorfolidelor VIIB și VIIC

Un amestec de 12 g cetonă, 2,8 g sulf și 11,5 g morfolină se încălzește moderat timp de 14—18 ore. Produsul de reacție fierbinte se toarnă în 50 ml EtOH. La răcire, precipită tiomorfolida, care se filtrează și se spală pe filtru cu alcool.

Sinteza acizilor IB și IC

Se încălzește la reflux timp de 4—6 ore un amestec format din 10 g tiomorfolidă VII, 25 ml acid acetic, 4 ml acid sulfuric concentrat și 6 ml apă. Se lasă să se răcească și apoi se filtrează cristalele obținute, care sînt spălate pe filtru cu puțin alcool etilic. Prin diluarea cu apă a filtratului se mai recuperează o mică cantitate de acid. Se recristalizează din acid acetic—apă.

Sinteza esterilor metilici II

Se suspendă 5 g acid (I) în 50 ml alcool metilic și se barbotează timp de 1,5 ore un curent de HCl gazos. Treptat, acidul trece în soluție, iar după scurt timp, precipită esterul. Se răcește, se filtrează și se spală pe filtru cu o cantitate mică de alcool metilic.

Același produs se obține prin tratarea clorurii acide (III) cu alcool metilic în exces.

Se recristalizează din alcool metilic.

Sinteza clorurilor acide III

Se refluxează timp de 5—6 ore un amestec format din 4 g acid (I), 80 ml benzen anhidru și 3 ml clorură de tionil.

Se evaporă apoi cea mai mare parte din benzen și se adaugă 50 ml benzină de extracție, care dizolvă la cald clorura acidă, se adaugă cărbune animal și se filtrează. La răcire precipită clorura acidă.

Sinteza hidrazidelor IV

Un amestec format din 0,5 g ester (II), 2 ml hidrat de hidrazină 98% și 25 ml alcool etilic absolut se refluxează timp de 3 ore. La răcire precipită hidrazida corespunzătoare.

Aceiași compuși se obțin prin tratarea a 0,5 g clorură acidă III, cu 3 ml hidrat de hidrazină. Se recristalizează din alcool etilic.

Sinteza amidelor V

Se tratează 0,5 g clorură acidă (III) cu 5 ml soluție de amoniac și se lasă la temperatura camerei timp de șase ore. Se filtrează și se spală pe filtru cu apă. Se recristalizează din alcool etilic.

Sinteza N-piperidilamidelor VI

Se tratează 0,5 g clorură acidă (III) cu 0,8 ml piperidină în 30 ml benzen anhidru și se refluxează timp de 3 ore. Se răcește, se filtrează la trompă clorhidratul piperidinei, iar soluția benzenică se evaporă la sec. Reziduul solid se reia cu apă, se mojarează și apoi se filtrează la trompă.

Bibliografie

1. Vasiliu, G. și Baciu, I. În Revista de chimie, **19**, 1968, p. 706—708.
2. Vollmann, H. (I.G. Farb.) Germ. patent, nepublicat (1931); Houben-Weyel, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme, Verlang, Stuttgart, 1966, vol VI/**4**, p. 280.
3. Vasiliu, G. și Baciu, I. În: Analele Univ. București, seria Chimie anul **XV**, (1966), p. 125.

L. Filipescu

ASUPRA FAZEI DE REGENERARE A AMINEI ÎN PROCEDEUL SOLVAY — MODIFICAT

I. ECHILIBRUL ÎN SISTEMUL ETEROGEN $CaO - CaCl_2 - (C_2H_5)_3N - (C_2H_5)_3NH \cdot Cl - H_2O$

Cercetările privind înlocuirea amoniacului cu amine în procedeul Solvay au arătat că randamentul de precipitare al bicarbonatului de sodiu poate fi mărit de la 65 la 70% și chiar pînă la 95—97% [1—4]. Procedeul a fost extins la obținerea bicarbonatului de potasiu (bicarbonatul de potasiu nu poate fi obținut prin procedeul Solvay, datorită solubilității lui mari în mediul de reacție) [5—7] și, în general, la obținerea fosfaților [8, 9], a sulfaților [10] a sulfiților [11] etc., din cloruri alcaline.

În prima fază a procesului are loc reacția:

$$MCl + H_nY + RNH_2 + nH_2O \rightleftarrows MH_{n-1}Y + RNH_2 \cdot HCl + nH_2O, \quad (1)$$

în care M este un metal alcalin, iar H_nY este un acid cu constantă de disociere mai mare decît 10^{-5} [11].

În faza a doua, soluția-mumă, conținînd clorhidratul aminei și reactanții netransformați, se tratează cu lapte de var, iar amina pusă în libertate se distilează și se recirculă în prima fază a procesului:

$$2RNH_2 \cdot HCl + CaO + nH_2O \rightleftarrows 2RNH_2 + CaCl_2 + (n+1)\,H_2O \quad (2)$$

Dintre aminele propuse pentru a fi utilizate în scopul obținerii sărurilor metalelor alcaline din cloruri, trietilamina prezintă unele avantaje. Unul dintre acestea constă în posibilitatea eliminării fazei de distilare la regenerarea ei din clorhidrat. Această presupunere se bazează pe următoarele considerente:

1) trietilamina este o substanță parțial miscibilă cu apa;

2) solubilitatea trietilaminei în apă scade o dată cu creșterea temperaturii [12];

3) introducerea unei baze sau a unei sări anorganice ca al treilea component în sistemul apă-amină (orice amină parțial miscibilă cu apa) determină o micșorare a solubilității aminei în faza apoasă [13—15].

Pe baza datelor privind echilibrul în sistemul eterogen clorură de calciu-trietilamină-apă și a cunoașterii compoziției soluțiilor-mume obținute la precipitarea sărurilor minerale, pot fi precizate condițiile în care regenerarea trietilaminei are loc în condiții optime.

Avînd în vedere faptul că la regenerarea trietilaminei din clorhidratul său se utilizează un exces de CaO și, ca urmare, separarea ei are loc în condițiile existenței CaO ca a treia fază, determinările experimentale au fost făcute în prezența acestui component în faza solidă.

Partea experimentală

Sistemul eterogen $CaO - CaCl_2 - (C_2H_5)_3N - (C_2H_5)_3N \cdot HCl - H_2O$ a fost studiat la temperaturile de 30, 40 și 50°C. S-a ales acest interval de lucru, deoarece la temperaturi mai mici solubilitatea trietilaminei în faza apoasă are valori destul de mari (deci în această zonă se obțin randamente mici de separare a aminei din faza apoasă), iar la temperaturi mai mari precizia determinărilor scade, datorită creșterii tensiunii de vapori a trietilaminei (p.f. 89,3°C).

Determinările au fost făcute într-un vas termostatat cu o precizie de $\pm 0{,}05$°C. Pentru atingerea echilibrului, proba (conținînd apă, trietilamină, clorură de calciu și oxid de calciu) a fost agitată puternic timp de 4 ore. După stabilirea echilibrului, proba a rămas 5—7 ore în repaus, pentru separarea completă a celor două faze și pentru decantarea oxidului de calciu.

Pentru efectuarea analizelor au fost luate probe din fiecare fază cu o pipetă specială, prevăzută cu o placă filtrantă (evitîndu-se în acest mod o eventuală impurificare a probei cu oxid de calciu).

Concentrația trietilaminei în ambele faze a fost determinată prin metoda acidimetrică, utilizînd drept indicator un amestec de 5 părți verde de brom-crezol și o parte de roșu de metil [13]. Clorul a fost determinat prin metoda argentometrică, iar calciul prin metoda complexometrică [16]. Conținutul în apă a fost calculat prin diferență.

Rezultate experimentale

Datele privind echilibrul în sistemul eterogen $CaO - CaCl_2 - (C_2H_5)_3N - (C_2H_5)_3N \cdot HCl - H_2O$ sînt trecute în tabela 1. Compoziția fiecărei faze este dată în procente gravimetrice.

În ambele faze, cantitățile de calciu și de clor nu sînt echivalente, datorită hidrolizei clorurii de calciu, în special în faza organică. Din această cauză clorul nu a putut fi decelat în faza organică. Solubilitatea foarte mică a ionului Ca^{2+} în aceeași fază nu a permis efectuarea unor analize precise. Ca urmare, datele trecute în tabela 1 au doar o valoare orientativă.

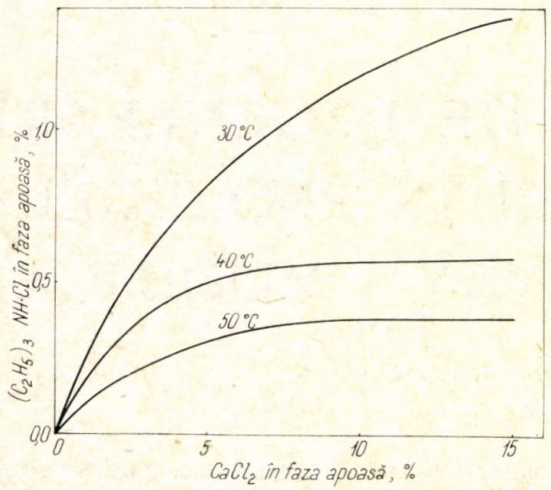


Fig. 1. Izotermele de solubilitate ale clorhidratului de trietilamină în faza apoasă.

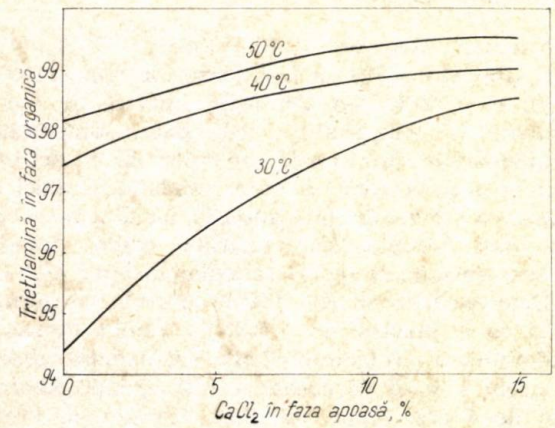


Fig. 2. Izotermele de solubilitate ale trietilaminei în faza organică.

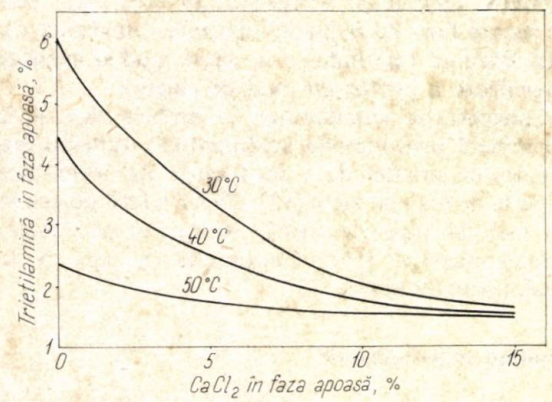


Fig. 3. Izotermele de solubilitate ale trietilaminei în faza apoasă.

Ionul $(C_2H_5)_3NH^+$, care apare în urma hidrolizei clorurii de calciu, se distribuie în mod neuniform între cele două faze, deoarece solubilitatea clorhidratului este mult mai mare în apă decît în trietilamină. În condițiile de lucru, însă, (concentrația clorurii de calciu în faza apoasă, prezența oxidului de calciu ca a

Tabela 1

t, °C	Faza apoasă				Faza organică		
	$CaCl_2$, %	$(C_2H_5)_3$ N, %	$(C_2H_5)_3$ N.HCl, %	H_2O, %	Ca^{2+}, %	$(C_2H_5)_3$ N, %	H_2O, %
30	0	6,12	—	93,88	—	94,37	5,63
	0,98	5,22	0,25	93,55	—	94,84	5,16
	2,08	4,61	0,51	92,80	$0,19 \cdot 10^{-3}$	95,30	4,70
	2,78	4,29	0,59	92,34	—	95,67	4,33
	3,96	3,80	0,73	91,51	—	96,12	3,88
	6,10	3,05	0,91	89,94	$0,50 \cdot 10^{-3}$	96,87	3,13
	8,32	2,39	1,08	88,21	—	97,48	2,52
	9,55	2,15	1,15	87,14	—	97,75	2,25
	12,81	1,86	1,37	83,96	—	98,55	1,45
40	0	4,50	—	95,50	—	97,42	2,58
	0,75	3,90	0,14	95,21	—	97,59	2,41
	1,70	3,48	0,25	94,57	—	97,80	2,20
	3,22	2,89	0,43	96,46	$0,18 \cdot 10^{-3}$	98,10	1,90
	5,84	2,33	0,52	91,31	$0,28 \cdot 10^{-3}$	98,53	1,47
	7,42	2,06	0,56	89,96	—	98,65	1,35
	9,66	1,73	0,57	88,04	—	98,85	1,15
	12,25	1,54	0,58	83,63	—	99,03	0,97
50	0	2,40	—	97,60	—	98,24	1,76
	0,87	2,22	0,09	96,82	—	98,31	1,69
	2,11	2,05	0,19	95,65	—	98,47	1,53
	4,00	1,85	0,26	93,89	—	98,68	1,32
	6,51	1,67	0,35	91,47	—	99,00	1,00
	8,30	1,64	0,37	89,69	$0,29 \cdot 10^{-3}$	99,25	0,75
	9,38	1,58	0,37	88,67	—	99,40	0,60
	12,97	1,42	0,39	83,22	—	99,54	0,46

treia fază etc.), cantitățile de $(C_2H_5)_3NH^+$ sînt atît de mici, încît acesta nu poate fi decelat decît în fază apoasă.

Concentrația ionului $(C_2H_5)NH^+$ a fost calculată pe baza diferențelor dintre concentrațiile clorului și cele ale calciului. Rezultatele obținute au fost confirmate prin analize de bazicitate (amina liberă) și azot total (amina totală) efectuate în paralel.

Prezența clorhidratului de trietilamină în faza apoasă arată că, deși în sistem există oxid de calciu, reacția (2) nu este totală, între produșii de reacție și reactanții inițiali stabilindu-se un echilibru. În faza organică, acest echilibru este complet deplasat spre stînga. În faza apoasă, echilibrul se deplasează spre dreapta, o dată cu creșterea temperaturii și cu scăderea concentrației clorurii de calciu în această fază (fig. 1).

Distribuția aminei libere între cele două faze este redată în figurile 2 și 3. În figura 3 se observă că, prin ridicarea temperaturii și prin mărirea concentrației clorurii de calciu, conținutul de trietilamină în faza apoasă poate fi redus pînă la valori sub 2%.

O reprezentare sugestivă a modului în care clorura de calciu modifică miscibilitatea în sistemul trietilamină-apă este cea din figura 4. Curbele de echilibru reprezentate pun în evidență faptul că prin introducerea clorurii de calciu ca al treilea component domeniul de imiscibilitate al sistemului se lărgește.

Rezultă că, în afara temperaturii, factorul care determină domeniul de imiscibilitate și repartiția componenților între fazele sistemului eterogen $CaO — CaCl_2 — (C_2H_5)_3N — (C_2H_5)_3N \cdot HCl — H_2O$ este concentrația clorurii de calciu în faza apoasă.

II. SEPARAREA TRIETILAMINEI DIN SOLUȚIA APOASĂ DE CLORURĂ DE CALCIU

Studiul echilibrului în sistemul eterogen $CaO - CaCl_2 - (C_2H_5)_3N - (C_2H_5)_3N \cdot HCl - H_2O$ a arătat că introducerea clorurii de calciu ca al treilea component în sistemul trietilamină-apă modifică miscibilitatea reciprocă a componenților inițiali. Astfel, faza organică se îmbogățește în trietilamină, iar în faza apoasă concentrația trietilaminei scade proporțional cu creșterea concentrației clorurii de calciu. Prin ridicarea temperaturii, se obține un efect similar, care se însumează efectului produs de adaosul de clorură de calciu.

Considerînd reacția:

$$2(C_2H_5)_3N \cdot HCl + CaO + nH_2O \rightleftarrows 2(C_2H_5)_3N + CaCl_2 + (n+1)H_2O, \quad (3)$$

care are loc la regenerarea trietilaminei în procedeul Solvay modificat, rezultă că la descompunerea clorhidratului cu oxid de calciu, trietilamina pusă în libertate se separă ca fază distinctă și după decantare poate fi recirculată în proces.

Cantitatea teoretică de trietilamină formată în reacția (3) este echivalentă cu cantitatea de clorură de calciu existentă în faza apoasă, aflată în echilibru cu amina separată.

Separarea trietilaminei nu este totală. O anumită cantitate rămîne dizolvată în soluțiile de clorură de calciu (saturate sau nesaturate), chiar la temperatură relativ ridicată în comparație cu punctul de fierbere al azeotropului apă-trietilamină. În plus, o parte din clorhidratul de trietilamină rămîne nedescompus în fază apoasă. În aceste condiții, randamentele de separare a trietilaminei pot fi calculate cu formula:

$$\eta = \frac{E_{CaCl_2} - E_{(C_2H_5)_3N\ sol.}}{E_{CaCl_2} + E_{(C_2H_5)_3N \cdot HCl\ sol.}} \times 100, \quad (4)$$

din care:

E_{CaCl_2} este echiv. $CaCl_2$/100 g fază apoasă;

$E_{(C_2H_5)_3N \cdot sol.}$ — echiv. trietilamină/100 g fază apoasă;

$E_{(C_2H_5)_3N \cdot HCl\ sol.}$ — echiv. clorhidrat/100 g fază apoasă.

Introducînd în formula (4) mărimile E_{CaCl_2}, $E_{(C_2H_5)_3N\ sol.}$ și $E_{(C_2H_5)_3N \cdot HCl\ sol.}$ obținute pe baza diagramelor de echilibru ale sistemului eterogen $CaO - CaCl_2 - (C_2H_5)_3N - (C_2H_5)_3N \cdot HCl - H_2O$, au fost obținute valorile randamentelor de separare a trietilaminei, cu ajutorul cărora au fost trasate curbele din figura 5.

Valorile trecute în abscisă, figura 5, reprezintă cantitățile globale de clorură de calciu (raportate la 100 g fază apoasă) aflate în faza apoasă sub formă de soluție sau de suspensie, după cum faza apoasă în echilibru cu amina este sau nu saturată în clorură de calciu.

La o temperatură dată, cantitatea de trietilamină dizolvată în faza apoasă este proporțională cu concentrația clorurii de calciu în această fază. În momentul saturării cu clorură de calciu, concentrația trietilaminei în faza apoasă atinge valoarea minimă. Formarea unor noi cantități de clorură de calciu (conform reacției 3) corespunde punerii în libertate a cantității

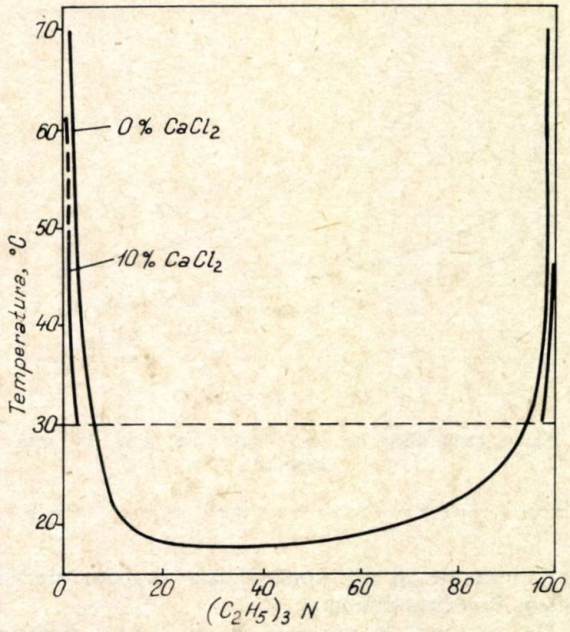


Fig. 4. Diagrama de miscibilitate a sistemului trietilamină-apă-clorură de calciu.

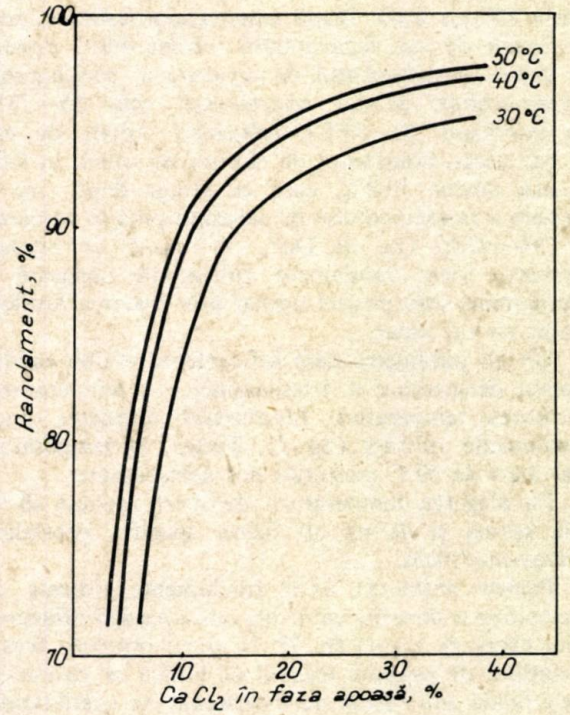


Fig. 5. Variația randamentului de separare a trietilaminei, în funcție de conținutul de clorură de calciu în fază apoasă.

echivalente de trietilamină, care se va separa în întregime din faza apoasă.

Rezultă că obținerea randamentelor ridicate de separare a trietilaminei este condiționată de limitarea volumului de soluție în care se desfășoară reacția (3). Conținutul maxim de clorură de calciu în faza apoasă (și, deci, randamentul de separare) depinde de concentrația soluției-mume obținută la precipitarea săru-

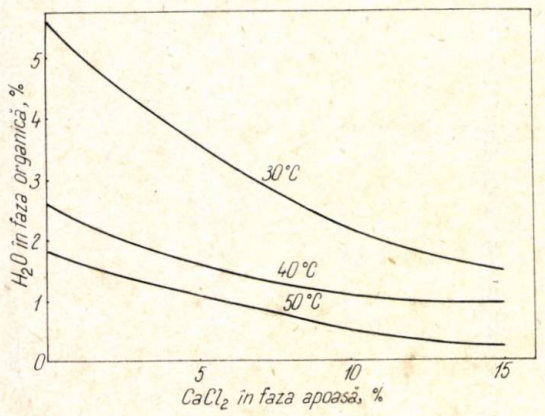


Fig. 6. Izotermele de solubilitate ale apei în fază organică.

rilor minerale şi de concentraţia laptelui de var utilizat la descompunerea lor.

De exemplu, în procesul de obţinere a bicarbonatului de potasiu [9], soluţia-mumă conţine la 20°C 54% clorhidrat de trietilamină. Laptele de var utilizat în industria sodei amoniacale conţine aproximativ 250 g/l CaO. După amestecarea leşiilor-mume cu laptele de var, faza apoasă conţine 4,9% clorură de calciu. Randamentul de separare a trietilaminei corespunzător acestei concentraţii este 55—73% (în intervalul 30—50°C). Înlocuind laptele de var cu var uscat, conţinutul de clorură de calciu în faza apoasă devine 30,8%, ceea ce atrage după sine o creştere a randamentului de separare pînă la valoarea de 94—97% (fig. 5). Deci, în cazul considerat, obţinerea unui randament ridicat de separare a trietilaminei este posibil numai prin tratarea leşiilor-mume cu var uscat.

Un alt parametru care influenţează vizibil randamentul de separare a trietilaminei este temperatura. Ridicarea temperaturii favorizează obţinerea unor randamente ridicate (fig. 5). Totuşi, la temperaturi mai mari de 50°C creşterile sînt neînsemnate.

La alegerea temperaturii de lucru trebuie să se ţină seama şi de un alt factor specific, procedeul Solvay-modificat.

Pentru obţinerea unor randamente ridicate de precipitare a sărurilor minerale este necesară utilizarea unui exces de amină [6, 7]. În cazul obţinerii bicarbonatului de potasiu, excesul de amină se găseşte în leşia finală sub formă de bicarbonat de trietilamină. Descompunerea chimică a acestuia ar însemna un consum inutil de var. Fiind însă un compus instabil, se poate descompune prin simpla încălzire a soluţiilor care îl conţin. Descompunerea se desfăşoară cu viteze mari de la 40—50°C. Evident, aceasta va fi temperatura la care descompunerea clorhidratului cu var şi decantarea trietilaminei separate decurg fără consum exterior de energie.

Trietilamina separată prin decantare este un produs pur. Ionii de Ca^{2+} sînt practic absenţi, iar conţinutul în apă (fig. 6) este mai mic de 1%. Îndeplinind condiţiile de puritate cerute, trietilamina decantată poate servi la reluarea procesului.

Concluzii

1. Trietilamina poate fi regenerată din soluţiile-mume conţinînd clorhidratul său prin tratarea acestora cu lapte de var.
2. Separarea trietilaminei din amestecul de reacţie se face prin simplă decantare.
3. Prin înlocuirea laptelui de var cu var uscat randamentele de separare ale trietilaminei depăşesc 96—97%.
4. Trietilamina separată prin decantare este foarte pură, ionii de calciu sînt absenţi, iar conţinutul în apă este mai mic de 1%.
5. Trietilamina rămasă în faza apoasă (1—1,5%) se regenerează prin distilare sau prin antrenare cu vapori.

Bibliografie

1. Wasag, T. şi Pischinger, E. În: Chem. Stosow. **3**, 1963, p. 359.
2. Rashkovscaia, E. A., Mozharova, T. V. şi Usenko, L. T., În: Ukrain. Khim. Zhur. **28**, 1962, p. 162.
3. Rashkovscaia, E. A. şi Mozharova, T. V., În: Ukrain. Khim. Zhur. **29**, 1963, p. 1 027.
4. Startzev, V. K. şi Shokin, I. N. În: Tr. Mosk. Techn. Inst. **47**, 1964, p. 95.
5. Novikov, V. K., Shokin, I. N. şi Krashennikov, S. A. În: Khim. Prom. 1969, p. 288.
6. Wolstein, F. (Kali-Chem A. G.) U. S. Pat. 3189409, jun. 15, 1965.
7. Gancy, A. B. (F.M.C. Corporation) Fr. Pat. 1321652, mart. 14, 1962.
8. * * * Onoda Cement Company, Ltd., Fr. Pat. 1362950, iul. 12, 1963.
9. Filipescu, L. şi Pincovschi, E., Comunicare la cel de-al 39-lea Congres de Chimie industrială şi aplicată, Bucureşti, 1970.
10. * * * Soc. d'étud. chim. pour l'ind. et l'agric. Belg. Pat. 549041, ian. 4, 1956.
11. * * * Rohm & Haas Company Belg. Pat. 638465, nov. 12, 1963.
12. Ishiguro, T., Ikushima, M., Koga, N. şi Yagyu, M. În: J. Pharm. Soc. Jap. **75**, 1955, p. 188.
13. Davison, R. R., Smith, W. H. şi Hood. D. W. În: J. Chem. and Eng. Data **11**, 1966, p. 304.
14. Zillberman, E. N. şi Bernstein, M. M. În: Zhur. Prikl. Khim., **32**, 1959, p. 1 555.
15. Ishiguro, T., Kametani, F. şi Oka, H. În: J. Pharm. Soc. Jap., 1956, p. 760.
16. Liteanu, C. Chimie analitică cantitativă. Volumetria Ed. didactică şi pedagogică Bucureşti, 1969, p. 485, 604.

M. Iovu şi Nicoleta Zigura

Sinteza unor schimbători de ioni lichizi din clasa di-*n*-alchilfosfaţilor

În ultimii 20 de ani se acordă o mare atenţie unor acizi şi unor baze organice lichide, caracterizate prin greutăţi moleculare ridicate, prin solubilitate redusă în apă şi prin solubilitate mare în solvenţi nemiscibili cu apa, care pot fi folosiţi ca schimbători de cationi, respectiv de anioni, lichizi. Schimbătorii de ioni lichizi se utilizează atît în tehnologia unor elemente disperse sau a unor produse organice, folosind extracţia, cît şi la separări analitice. Deosebit de numeroase sînt studiile privitoare la aplicaţiile schimbătorilor de ioni lichizi; un număr relativ mic se ocupă însă de sinteza lor. Numărul schimbătorilor de ioni lichizi este restrîns, deşi practica cere o varietate mare, cu acţiune selectivă. În majoritatea extracţiilor de anioni s-au folosit alchilamine sau săruri de amoniu cuaternar, iar pentru extracţia de cationi s-au folosit mai ales compuşi organici ce conţin grupe active cu fosfor.

Dintre schimbătorii de ioni lichizi ce conţin grupe active cu fosfor (acizi monoalchilfosfinici, mono- şi di-esterii acidului fosforic, monoesteri ai acizilor fosforici şi esteri ai acidului pirofosforic), importanţă practică au diesterii acidului fosforic, iar dintre aceştia o largă răspîndire are di-(2-etilhexil)fosfatul (D2EHPA).

Pentru sinteza dialchilfosfaţilor brevetele se opresc la următoarele două căi de sinteză:

1) reacţia alcoolilor graşi cu P_2O_5

şi

2) reacţia alcoolilor graşi cu $POCl_3$.

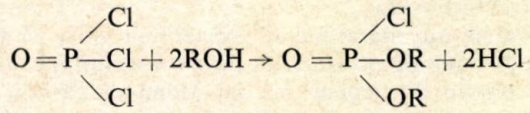
Prima cale, deşi foloseşte fosforul sub formă de P_2O_5, care este mai ieftin, prezintă dezavantajul obţinerii de amestecuri de mono- şi diesteri greu de separat:

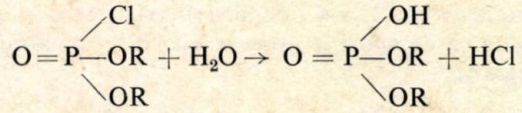
$$3ROH + P_2O_5 \rightarrow (RO)_2POOH + ROPO(OH)_2.$$

Adăugarea unui exces de alcool măreşte cantitatea de diester în defavoarea monoesterilor [1], dar în produsele de reacţie rămîne alcool nereacţionat. Pe lîngă monoester şi diester, din reacţie rezultă şi cantităţi mici de triester şi de acid fosforic.

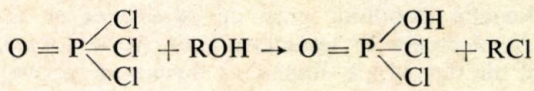
Pentru obţinerea unor randamente maxime în diester este necesar un raport P/alcool de 1/1,5 pînă la 1/1,66 [2].

După a doua cale, dialchilclorfosfatul rezultat din reacţia alcoolului cu $POCl_3$ este hidrolizat, rezultînd dialchilesterul acidului fosforic:





Folosind această cale se pot forma, de asemenea, în funcţie de raportul molar, monoesteri, triesteri şi acid fosforic [2 — 5], ca şi derivaţi cloruraţi ca rezultat al acţiunii clorurante a $POCl_3$:



Această ultimă reacţie se poate evita lucrînd la temperaturi scăzute [6] şi folosind un solvent [2].

Pentru izolarea acidului clorhidric rezultat din reacţia alcoolilor cu oxiclorura de fosfor se poate folosi piridina [6] sau se lucrează la presiune redusă [2], procedeu mult mai avantajos, deoarece nu presupune introducerea de substanţe străine în amestecul de reacţie.

Urmînd cea de-a doua cale de sinteză se pot obţine dialchilfosfaţi de puritate ridicată, prin procedee care au fost brevetate pentru obţinerea di-(2-etilhexil)fosfatului [7, 8].

În lucrările publicate în legătură cu sinteza schimbătorilor de cationi lichizi şi cu aplicaţiile lor, se citează cu regularitate di-(2-etilhexil)fosfatul, pentru sinteza căruia se foloseşte 2-etilhexanolul, produs accesibil industrial.

Plecînd de la convingerea că nu este necesar ca radicalul alchil din molecula esterului acid folosit la extracţii să fie ramificat, s-a trecut la sinteza unor di-*n*-alchilfosfaţi, folosind ca materii prime *n*-alcooli rezultaţi prin hidrogenarea catalitică a acizilor graşi. Dată fiind noutatea produselor şi posibilitatea lor de utilizare ca schimbători de ioni lichizi, procedeul a fost brevetat [9].

Tabela 1

Timp, ore	Raport molar $POCl_3$: *n*-alcooli								
	1:1			1:1,5			1:2		
	Monoesteri	Diesteri	Suma	Monoesteri	Diesteri	Suma	Monoesteri	Diesteri	Suma
1	82,01	16,92	98,93	5,41	78,01	83,42	6,9	57,72	64,62
2	67,3	30,02	97,32	13,88	73,52	87,4	9,38	51,49	60,87
3	43,32	54,21	97,53	25,94	58,61	84,55	13,36	44,58	57,94
3,5	82,7	17,20	99,98	27,63	59,58	87,21	7,53	57,54	67,07
4	79,9	13,30	93,20	14,27	75,45	89,72	8,17	54,35	62,52
5	86,4	13,59	99,90	8,87	78,51	87,38	5,90	66,28	72,18
6	90,46	8,72	99,18	16,56	76,94	93,50	10,12	58,09	68,15
7	—	—	—	11,49	71,55	83,04	5,75	68,47	74,22

În acest articol vor fi prezentate rezultatele unui studiu al condiţiilor de reacţie necesare obţinerii de di-(*n*-alchil)fosfaţi.

Datele din literatura de specialitate arată că proprietăţi bune de utilizare au diesterii acidului fosforic care provin din alcooli cu opt atomi de carbon (de exemplu 2-etilhexanolul). De aceea atenţia s-a oprit asupra fracţiunii C_7—C_9 de alcooli graşi, care au avut următoarea compoziţie procentuală, determinată cromatografic:

sub C_6 = 0,44 C_8 = 30,52
C_6 = 3,64 C_9 = 33,64
C_7 = 28,20 peste C_9 = 3,56

Ţinînd seama de această compoziţie, greutatea moleculară medie a alcoolilor este de 130,78, foarte apropiată de cea a octanolului.

Reacţia alcoolilor graşi cu oxiclorura de fosfor a fost efectuată în tetraclorură de carbon, care, în afară de faptul că împiedică formarea derivaţilor halogenaţi, uşurează mult operaţiile ulterioare de purificare a alchilfosfaţilor. Amestecul de reacţie a fost menţinut sub agitare şi sub vacuum (realizat de o trompă de apă), la temperatura de —10 pînă la —5°C, timp de o oră, după care s-a ridicat temperatura la temperatura camerei, continuîndu-se agitarea sub vacuum încă o oră, timp în care cantitatea de acid clorhidric ce se mai degajă devine foarte mică. În continuare, amestecul de reacţie a fost încălzit la fierbere (continuîndu-se vacuumizarea) încă patru ore, cînd se mai degajă restul de acid clorhidric. Rezultă clor-esterii corespunzători, care sînt supuşi hidrolizei cu apă la temperatura camerei, sub agitare. După hidroliză, cînd rezultă esteri acizi, se separă faza organică şi se spală cu apă pînă cînd în apele de spălare nu se mai identifică ionul Cl^-. Prin distilarea la vacuum a tetraclorurii de carbon se obţine un amestec de esteri care este analizat ca atare sau (şi) după o prealabilă purificare.

Rezultate şi discuţii

Pentru a se cunoaşte dependenţa diferitelor produse de reacţie de timpul şi de condiţiile de reacţie, s-au efectuat condensări ale oxiclorurii de fosfor cu alcooli graşi (fracţiunea C_7—C_9) la rapoarte moleculare diferite (1 : 1, 1 : 1,5 şi 1 : 2), luîndu-se probe de cîte 100 ml (ce conţineau şi solventul), la intervalele de timp menţionate în tabela 1 şi în figurile 1, 2 şi 3. Fiecare probă a fost supusă hidrolizei, spălării cu apă, distilării pentru îndepărtarea solventului şi uscării în exicator la vacuum, pînă la greutate constantă. Probelor astfel pregătite li s-a determinat conţinutul procentual de monoester şi de diester prin titrare potenţiometrică.

Urmărind ambele tabele se constată că, aşa cum era de aşteptat, la rapoarte echimoleculare $POCl_3$: alcooli de 1 : 1 predomină cantitatea de monoesteri, în timp ce la rapoarte moleculare de 1 : 2, cantitatea de diesteri este mult mai mare faţă de aceea a monoesterilor.

Pentru orice etapă a reacţiei suma monoesterilor şi a diesterilor scade de la raportul molecular 1 : 1 la cel de 1 : 2. Aceasta se datoreşte faptului că, în cazul prezenţei unor cantităţi mai mari de alcooli (raportul molecular 1 : 2), se produc şi triesteri care nu au fost înglobaţi în suma esterilor acizi.

Pentru a afla care este conţinutul în triesteri în funcţie de raportul molecular al reactanţilor, a fost dozat gravimetric fosforul total din cîteva probe la care suma monoester + diester este maximă şi, prin calcul, ţinîndu-se seama de cantitatea de fosfor existent în suma monoesterilor şi a diesterilor, s-a deter-

Tabela 2

Raport molar $POCl_3$: alcooli	Proba luată după	Conţinut în: mono- (M) şi diesteri (D), %	Conţinut de fosfor calculat după titrare, %	Cantitatea de fosfor găsită gravimetric, %	Conţinut în triester calculat
1:1	3,5 h	82,72 M 17,26 D	13,8	13,71	—
1:1,5	6 h	16,56 M 76,94 D	9,8	10,22	5,91
1:2	7 h	5,75 M 68,47 D	7,4	8,63	17,32
1:2		0,78 M 73,89 D	7,19	8,52	18,73

minat cantitatea de triesteri (tabela 2). Se constată că în cazul unui raport molecular 1 : 1 triesterii lipsesc, la raportul molecular 1 : 1,5 se găsesc în proporţie de 5,91%, iar la raportul molecular de 1 : 2 ating 17,32%. Cantitatea de triesteri este cu puţin mai mare la o probă (raport 1 : 2) luată dintr-un produs de reacţie din care nu s-au scos probe periodic. Pentru acelaşi produs, în urma extracţiilor repetate cu eter şi cantitatea de diester creşte, cantitatea de monoester scăzînd.

În figurile 1, 2 şi 3 sînt trecute curbele reprezentînd variaţia cantităţii procentuale de monoester şi de diester, precum şi a sumei lor, în funcţie de timpul şi de condiţiile de reacţie. Urmărind figurile se constată oscilaţii periodice ale cantităţilor de diester faţă de cele de monoester. Acestea se datoresc vitezelor diferite de formare a monoesterilor şi a diesterilor, ca şi a reacţiei de echilibru:

$$Cl_2POOR + ROH \rightarrow CIPO(OR)_2 + HCl,$$

ce depind de condiţiile de reacţie (temperatură, presiune).

La raportul molecular 1 : 1 curba reprezentînd suma de monoesteri şi de diesteri în funcţie de timp este aproape plată, deoarece încă după prima oră majoritatea alcoolilor intră în reacţie. La raportul molecular 1 : 2, aceeaşi curbă reprezintă un mers ascendent, deoarece cantitatea de alcooli este dublă şi aceştia intră mai greu în reacţie, fiind obligatorie formarea de diesteri. Curbele arată inflexiuni puternice la creşterea bruscă a temperaturii de reacţie.

În funcţie de scopul urmărit, alegînd rapoarte moleculare corespunzătoare între reactanţi şi oprind reacţia la un anumit timp, în condiţiile indicate mai sus, se pot obţine predominant fie monoesteri, fie diesteri fosforici. Monoesterii îşi găsesc aplicabilitatea ca antistatici, iar diesterii ca schimbători de ioni lichizi.

Partea experimentală

Oxiclorura de fosfor folosită a fost un produs tehnic realizat în ţară, care a fost purificat prin distilare şi a avut constantele din literatura de specialitate.

Alcoolii graşi proveniţi de la Grupul industrial de petrochimie — Borzeşti au avut compoziţia menţionată şi au fost folosiţi fără vreo altă prelucrare.

Tetraclorura de carbon a fost un produs „Reactivul".

Condensarea oxiclorurii de fosfor cu n-alcooli, fracţiunea C_7—C_9

Într-un balon de 1,5 l, de sulfonare cu patru gîturi, cu şlifuri, prevăzut cu agitator mecanic (K.P.G.), cu refrigerent, cu termometru şi cu pîlnie de picurare, s-au introdus 500 ml CCl_4 răcită în prealabil şi 153,35 g (1 mol) $POCl_3$.

Vasul de reacţie a fost scufundat într-un amestec refrigerent de gheaţă şi sare. Din pîlnia picurătoare s-au adăugat treptat, timp de o oră, 130,78 g (1 mol) alcooli graşi (fracţiune C_7—C_9) sub agitare, răcire la —10. . . —5°C, şi sub presiune redusă, realizată cu o trompă de apă. Legătura la trompă, pornind de la refrigerent, s-a făcut prin intermediul unui vas de siguranţă şi a două vase spălătoare cu hidroxid de

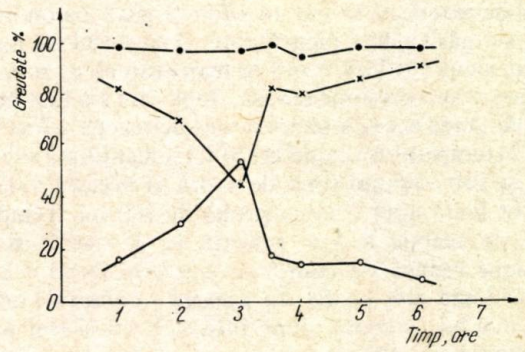


Fig. 1. Variaţia conţinutului de monoesteri, de diesteri şi a sumei lor, în funcţie de timp, pentru raportul molecular $POCl_3$: *n*-alcooli de 1:1:

× — × — monoesteri; o — o — diesteri; ● — ● — suma.

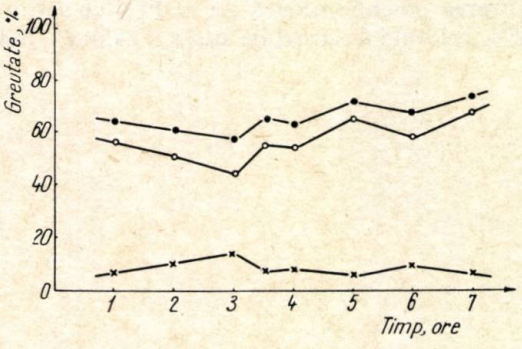


Fig. 2. Variaţia conţinutului de monoesteri, de diesteri şi a sumei lor, în funcţie de timp, pentru raportul molecular $POCl_3$: *n*-alcooli de 1:1,5:

× — × = monoesteri; o — o — diesteri; ● — ● — suma.

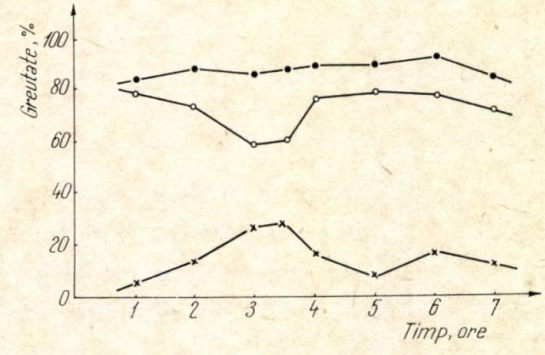


Fig. 3. Variaţia conţinutului de monoesteri, de diesteri şi a sumei lor, în funcţie de timp, pentru raportul molecular $POCl_3$: *n*-alcooli de 1:2:

× — × — monoesteri; o — o — diesteri; ● — ● — suma.

sodiu, soluție 20%. Cînd toată cantitatea de alcooli a fost adăugată, s-a luat o probă de 100 ml din amestecul de reacție, folosind un sifon și gîtul balonului în care s-a găsit pîlnia picurătoare. Amestecul de reacție a fost menținut încă o oră la temperatură scăzută, sub agitare și sub presiune redusă, după care s-a luat încă o probă. După aceasta temperatura de reacție a fost ridicată la temperatura camerei (20°C) și menținută sub agitare și sub vacuum timp de o oră la această valoare. A fost luată apoi o nouă probă de 100 ml. Temperatura de reacție a fost ridicată la 35—40°C și sub presiune redusă s-a continuat agitarea. După 1/2 oră a fost luată altă probă. În aceleași condiții de reacție s-au mai luat o probă după încă 1/2 oră și trei probe la interval de cîte o oră.

Fiecare probă a fost supusă hidrolizei (timp de circa 12 ore), apoi spălată, folosind agitarea magnetică și decantarea pînă la dispariția ionului clor. Probele astfel obținute au fost supuse distilării la presiune redusă pentru îndepărtarea CCl_4 și a apei și menținute în exicator sub vid pînă la greutate constantă; conținutul în monoester și în diester a fost determinat prin titrare potențiometrică.

Condensarea oxiclorurii de fosfor cu alcooli la alte rapoarte moleculare a decurs în aceleași condiții.

Titrarea potențiometrică s-a realizat cu *p*H-metrul OP 201, folosind electrozi de sticlă și calomel. Soluția de hidroxid de sodiu folosită la titrare a avut concentrația $n/10$. Pentru ușurarea titrării, proba de esteri acizi a fost diluată cu metanol la 75%. Curba de titrare prezintă două inflexiuni. Segmentul de abscisă între primul și al doilea punct de inflexiune reprezintă consumul de hidroxid de sodiu necesar neutralizării celei de-a doua funcții acide a monoesterului. Cantitatea de hidroxid de sodiu consumată de monoester reprezintă dublul valorii de pe abscisă menționată mai sus. Cantitatea de hidroxid de sodiu consumată de diester se obține făcînd diferența dintre cantitatea de hidroxid de sodiu corespunzătoare celui de-al doilea punct de inflexiune și cantitatea de hidroxid de sodiu utilizată pentru neutralizarea monoesterului.

Fosforul a fost dozat gravimetric ca fosfomolibdat de amoniu.

Bibliografie

1. Hochwalt, C. A. În: Ind. Engen. Chem., **34**, 1942, p. 2.
2. Häupke, K. Inaugural — Disertation, Martin Luther-Universität, Hale-Witenberg, 1964.
3. Plimmer, R. H.A. și Burch, W. J. N. În: J. Chem. Soc., 1929, p. 280.
4. Warren, C. G. și Suttle, J. F. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 1959, p. 336.
5. Häupke, K. și Wolf, F. În: J. Prakt. Chem., **33**, 1966, p. 206.
6. Gerrard, W. În: J. Chem. Soc. (London), 1940, p. 1 464.
7. * * * Patent U.R.S.S. nr. 174180, 1964.
8. * * * Patent R.D.G. nr. 47125, 1965.
9. * * * Patent R.S.R. 60050, 1969.

Conducte de sticlă neutră, cu diametrul de pînă la 50 mm și grosimea pereților pînă la 4 mm, teuri și coturi pentru conductele de mai sus, necesare în industria chimică, alimentară etc., livrează fără repartiție, pe bază de comenzi ferme.

FABRICA DE STICLĂRIE—TURDA

JUDEȚUL CLUJ

N. Popovici, P. Potop, L. Brînduş şi S. Niculescu

RECUPERAREA SO_2 DIN GAZELE REZIDUALE DE LA FABRICAREA ACIDULUI SULFURIC CU UTILIZAREA PRODUSELOR REZULTATE ÎNTR-O INSTALAŢIE DE ÎNGRĂŞĂMINTE COMPUSE

În condiţiile procesului rapid de industrializare ce caracterizează epoca noastră, fenomenul poluării atmosferei a luat dimensiuni îngrijorătoare, fapt care a determinat acţiuni din ce în ce mai susţinute chiar la nivelul guvernamental pentru a limita, micşora şi elimina efectele nocive ale emisiunilor în atmosferă sau în efluenţi.

O contribuţie însemnată în poluarea atmosferei o aduce şi industria acidului sulfuric în care, cu toate îmbunătăţirile aduse pe plan mondial procesului catalitic, majoritatea instalaţiilor industriale realizează un randament de 97—98% la conversia SO_2. Acest lucru aduce după sine trecerea în atmosfera înconjurătoare a unei cantităţi de SO_2 de loc neglijabilă, care, după cum se ştie, îngrijorează factorii de răspundere mai ales sub aspect sanitar.

Efectele poluării atmosferei de către uzinele producătoare de acid sulfuric, care se găsesc, în special, în mari complexe industriale producătoare şi de îngrăşăminte, a devenit alarmant datorită fenomenului frecvent de concentrare a producţiei. În prezent, producerea a 1 000—2 000 t/zi H_2SO_4 sau chiar mai mult, mai ales în marile complexe de îngrăşăminte, pe o singură platformă industrială, reprezintă cazuri curente care determină emisii mari de SO_2 în atmosferă, la nivelul a 5 500—11 000 t/an.

Această problemă constituie obiectul unor largi dezbateri pe plan naţional în ţările dezvoltate sau la congrese şi simpozioane internaţionale de specialitate, alocîndu-se investiţii importante în vederea găsirii celor mai adecuate soluţii. Condiţiile diverse ale celor mai importante surse de nocivităţi cu SO_2, cît şi preocuparea de a găsi rezolvări cît mai economice, explică faptul că, pînă în prezent, se pot înregistra circa 50 de procedee de captare a SO_2 din gazele reziduale.

Pînă în prezent, s-au şi realizat industrial o serie de procedee care au urmărit soluţionarea problemei emisiilor de SO_2 în atmosferă, în două moduri:

— prin diminuarea cantităţii de SO_2 emis în atmosferă prin modificarea procesului tehnologic de bază;

— prin realizarea unui proces de captare a SO_2 rezultat ca gaz rezidual dintr-un proces tehnologic.

Pe aceste două căi se realizează diminuarea substanţială a emisiilor de SO_2 şi de la instalaţiile de acid sulfuric, care aproape exclusiv funcţionează prin procedeul de contact. Dacă ţinem seama că acidul sulfuric este un produs relativ ieftin, apare clar că el nu poate suporta majorări de costuri şi din această cauză aspectul economic al operaţiei de reducere a emisiei de SO_2 joacă un rol foarte important în aplicarea unui procedeu.

Reducerea emisiilor de SO_2 în atmosferă prin prima metodă şi-a găsit aplicare practică prin cîteva procedee denumite diferit, dar care în esenţă au la bază acelaşi principiu tehnic — procesul de cataliză a SO_2 la SO_3 în două trepte cu o fază de absorbţie intermediară — care deplasează echilibrul reacţiei de oxidare spre formarea avansată a SO_3.

Procesul dublei cataliză, denumit cuprinzător procedeul cu absorbţie intermediară, are un aspect mai general, el cîştigînd teren mai greu, datorită atît costurilor mai mari de investiţii, cît şi costului licenţelor, a căror valoare este încă ridicată, la care se adaugă şi majorarea cheltuielilor de producţie.

Procesul asigură o creştere a randamentului de conversie-absorbţie la 99,50% şi corespunzător o micşorare a gradului de poluare a atmosferei. Acest proces, adoptat recent de Chemical Construction Corp. pentru instalaţiile ce lucrează pe sulf în două variante, în care diferă schema de recuperare a căldurii şi aplicat la instalaţii existente, a dus la o anumită ameliorare a procesului din punct de vedere economic.

Astfel, în condiţiile din S.U.A., costurile modificării unei instalaţii de 400 t/zi pentru dubla cataliză, precum şi costurile suplimentare de operare de circa 3,8%, duc la o creştere a costului tonei scurte de acid sulfuric cu circa 6,6%, cu toată creşterea de capacitate de 4,73% prin mărirea randamentului de valorificare a SO_2 de la 98 la 99,5%. Aceasta face ca, în final, modul de soluţionare tehnologică, în vederea reducerii gradului de poluare a atmosferei, la o asemenea instalaţie să ducă la o creştere a costului acidului sulfuric cu 1 $/ts, ceea ce reprezintă tributul plătit scăderii gradului de poluare, realizîndu-se însă o creştere a producţiei de 19 ts H_2SO_4 zi, prin creşterea randamentului de valorificare a sulfului.

Ca soluţii locale, specifice unor anumite uzine, sînt în concurenţă procedeele umede şi uscate, existînd o tendinţă de recuperare a SO_2 din produsele intermediare de absorbţie sub formă de gaze concentrate în SO_2, ce se recirculă în instalaţiile existente de acid sulfuric.

Ca o soluţie specifică cu aspecte economice favorabile se înscriu brevetele RSR 48919/1966 şi 47333/1967 care prezintă o tehnologie de recuperare a SO_2 din gazele reziduale de la fabricarea H_2SO_4, într-un proces original, integrat într-o uzină de îngrăşăminte compuse, utilizînd aparate de absorbţie de mare randament şi aplicînd un proces intensiv de desorbţia SO_2 din soluţie sulfit-bisulfitică sub forma unor gaze cu circa 18% SO_2.

Rezultat al unei colaborări tehnico-ştiinţifice strînse între cercetare, proiectare şi exploatarea uzi-

nală, brevetele au fost verificate industrial la Combinatul de îngrășăminte chimice-Tr. Măgurele pentru recuperarea SO_2 din gazele reziduale de la fabricarea acidului sulfuric inițial la o linie de H_2SO_4 (pe bază de pirită) și actualmente se găsesc într-un stadiu avansat de montaj și instalațiile pentru celelalte două linii existente.

Instalația realizată industrial printr-o tehnologie simplă, complimentară la schema tehnologică a acidului sulfuric, permite recuperarea SO_2 din gazele reziduale cu 0,2—0,3% SO_2 din instalația de acid sulfuric ce lucrează cu un randament de 97—98% asigurînd un conținut de SO_2 în gazele purificate de 100—200 p.p.m. față de 500 p.p.m. cît se realizează în instalațiile de acid sulfuric prevăzute cu dublă cataliză.

În plus, costurile de fabricație la această instalație sînt mult mai reduse, ceea ce determină o scădere a prețului acidului sulfuric pe seama suplimentului de producție ce este obținut prin randamentul superior de valorificare a SO_2 din gaze.

Avantajul deosebit al acestei instalații este costul redus al investiției necesare, datorat faptului că s-a aplicat principiul integrării într-o uzină de îngrășăminte complexe. Totodată, practic, această instalație lucrează fără consumuri specifice de materii prime, deoarece amoniacul necesar absorbției SO_2 din gaze pentru formarea soluției de bisulfit-sulfit de amoniu, precum și acidul fosforic necesar desorbției SO_2 cu formare de fosfat monoamoniacal, sînt de fapt materiile prime necesare obținerii fosfatului de amoniu. Existența pe platformă a acestor materii prime — NH_3 și H_3PO_3 și posibilitatea utilizării produselor rezultate din instalația de recuperare, gazele cu 18% SO_2 și soluția de fosfat monoamoniacal cu exces de acid fosforic asigură o anumită eficiență economică acestei instalații prin reducerea costurilor. Astfel, practic gazele recuperate cu circa 18% SO_2 determină o creștere a capacității instalației de acid sulfuric, corespunzător cu creșterea de randament de la 97% la 99,7—99,8%, necesitînd numai un consum redus de utilități și manoperă, precum și costuri de amortizare reduse, toate acestea fiind compensate cu prisosință de valoarea gazului cu SO_2 rezultat, care are totodată și o concentrație deosebit de avantajoasă.

Pentru a se putea aprecia procedeul arătat, se va prezenta instalația realizată și performanțele obținute.

Descrierea instalației și a fluxului tehnologic

Instalația de recuperare a SO_2 din gazele reziduale de la fabricarea acidului sulfuric realizată la noi, este formată din două părți distincte:

a) partea de absorbție;

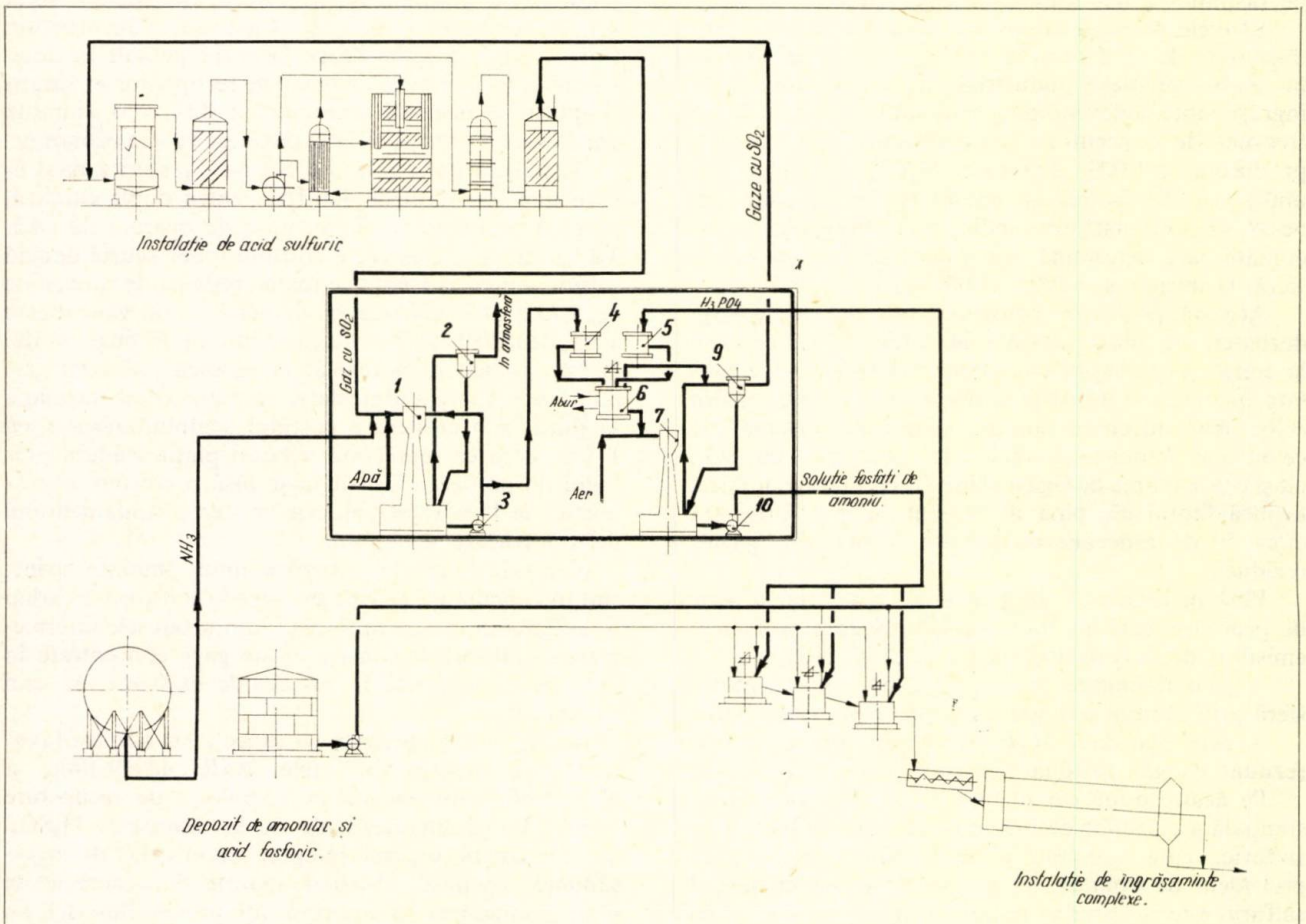


Fig. 1. Schema tehnologică a instalației de recuperare a SO_2 conținut în gazele reziduale ale instalației de acid sulfuric: *1* — coloană de absorbție; *2—9* — separator de picături; *3* — pompe; *4* — rezervor soluție sulfit bisulfit de amoniu; *5* — rezervor acid fosforic; *6* — vas de amestec; *7* — coloană de desorbție.

b) partea de desorbție;
ambele părți fiind reprezentate prin utilajul de bază, absorberul și desorberul — deservite de aparatele de măsură și control respective și utilajele anexă.

În schema din figura 1 se poate urmări circuitul tehnologic și aparatele utilizate.

Astfel gazele finale reziduale, în cazul unei instalații de acid sulfuric de 100 000 t/an H_2SO_4 după desorbția SO_3 — sînt preluate de un ventilator cu o capacitate de 50 000 Nm^3/h ce asigură o presiune de refulare de 130—135 mm Ca, gazele avînd o temperatură de circa 50°C.

Gazele sînt introduse în aparatul de absorbție protejat antiacid, prin ajutaje, în care viteza gazului poate fi modificată în limite largi de 22—70 m/s. La ieșirea din ajutaje, gazele în amestec intim cu lichidul de absorbție intră într-o coloană cilindrică goală protejată antiacid, viteza lor scăzînd la valori normale de curgere.

Această variație a vitezei provoacă ruperea peliculei de lichid de absorbție de pe suprafața interioară a ajutajelor — obținîndu-se o pulverizare avansată a acesteia. Soluția de absorbție de bisulfit-sulfit de amoniu primește în camera ajutajelor o cantitate corespunzătoare de amoniac gazos pentru neutralizarea SO_2 absorbit, realizîndu-se un raport $\frac{NH_4^+}{SO_2}$ între 0,38—0,45, ce asigură practic un randament total de absorbție a SO_2.

Contactul intim între SO_2 din gaze și soluția sulfit-bisulfitică în momentul formării picăturilor fine ce realizează o suprafață foarte mare de contact, precum și timpul de retenție din coloana de absorbție, asigură un randament de 93—96% în procesul de chemosorbție cu ridicarea conținutului de NH_4HSO_3, fără a scade raportul $\frac{NH_4^+}{SO_2}$ sub 0,34. Conținutul total de SO_2 în soluție este de 350—400 g SO_2/l.

Soluția de absorbție se separă de gaze — în vasul colector și de separare protejat antiacid, prin schimbarea direcției gazelor după care gazele trecînd printr-un separator de picături sînt eliminate printr-un coș scurt. Presiunea la ieșire din coloana de absorbție este de 25 mm H_2O.

Soluția de absorbție este preluată din vasul coloanei de absorbție cu pompa centrifugă — o parte recirculîndu-se în coloana de absorbție prin ajutajele de pulverizare pentru asigurarea unui raport lichid-gaz convenabil, restul trecînd în vasul-tampon al agregatului de desorbție construit din OL cauciucat.

Adaosul de amoniac gazos se prevede a fi reglat semiautomat în funcție de *p*H-ul soluției de absorbție la ieșirea din ajutajele de pulverizare corespunzător unui raport $\frac{SO_2 \text{ din sulfit}}{SO_2 \text{ din bisulfit}} = 0{,}4$, fapt ce permite realizarea unui conținut mărit de SO_2 în soluția de absorbție, precum și un randament optim la absorbție; variația conținutului de SO_2 în gaze determină și o variație a *p*H, care la rîndul lui determină corecția corespunzătoare a adaosului de amoniac gazos pentru păstrarea *p*H-ului optim.

Indicarea automată a densității soluției cu semnalizarea densității în intervalul 1,27—1,29, permite reglarea adaosului de apă în instalație pentru păstrarea unei concentrații optime a soluției pentru faza următoare, concentrația variind între 600—700 g săruri/l.

Soluția astfel obținută este alimentată constant din vasul-tampon într-un reactor protejat antiacid la coroziunea acidului fosforic cald, unde se amestecă cu acid fosforic cu o concentrație de 54% P_2O_5 din fabricația normală a uzinei. Reacția chimică principală care are loc, este următoarea:

$$NH_4HSO_3 + (NH_4)_2SO_3 + 6H_3PO_4 = \\ = 3NH_4H_2PO_4 + 3H_3PO_4 + 2SO_2 + 2H_2O$$

SO_2 gazos format este aspirat printr-o conductă colectoare, iar soluția, prin preaplinul vasului intră în capul coloanei de desorbție în compartimentul de alimentare al ajutajului de pulverizare. Coloana utilizată pentru desorbție este apropiată constructiv cu cea de absorbție, realizată la o dimensiune corespunzătoare debitului de lichid și gaze. Pentru pulverizarea soluției calde de acid fosforic — fosfat de amoniu — s-a utilizat aer care intră în ajutajele de pulverizare, datorită depresiunii de circa 130 mm CA, din conducta de gaze de care este legat vasul colector al coloanei de desorbție și care este racordată într-un punct convenabil la instalația de acid sulfuric.

Prin reglarea secțiunii în conducta de aspirație a aerului s-a obținut un raport lichid/aer convenabil, ce a asigurat o pulverizare bună a soluției, gazele avînd o viteză în ajutaj de 70—100 m/s.

Contactul intim între aer ca gaz purtător și soluția caldă acidă de fosfat de amoniu în care se găsește dizolvat SO_2 eliberat din soluția de bisulfit-sulfit de amoniu, a permis realizarea procesului de îndepărtare a SO_2 dizolvat în soluție cu trecerea sa în fază gazoasă, obținîndu-se un gaz cu un conținut de 18% SO_2.

Soluția obținută de la desorbție, formată din soluția de fosfat monoamoniacal și excesul de acid fosforic, cu un conținut de circa 50% P_2O_5 total și cu un raport $\frac{H_3PO_4}{NH_3}$ de minimum 2,2, după o prealabilă răcire în vasul de separare al coloanei, este trimisă prin pompare la instalația de îngrășăminte fosfatice.

Gazele cu SO_2, după trecerea printr-un separator de picături sînt trecute în instalația de acid sulfuric, unde se amestecă cu gazele de la cuptorul de prăjire fără a modifica depresiunea din sistem.

Debitul de gaze concentrate de SO_2 rezultat din instalația de desorbție la o linie de acid sulfuric, reprezintă circa 1% din volumul curent de gaze avînd 7—8% SO_2 ce intră la contact, determinînd o creștere a concentrației în SO_2 cu circa 0,1%.

Figura 2 reprezintă macheta celor trei linii de absorbție-desorbție, care vor prelua toate gazele finale din instalația de acid sulfuric de la Combinatul de îngrășăminte chimice Turnu-Măgurele.

Performanțele instalației industriale, determinate în perioada experimentală

După cum s-a mai arătat, instalația de captare și valorificare a gazelor reziduale de la o linie de acid

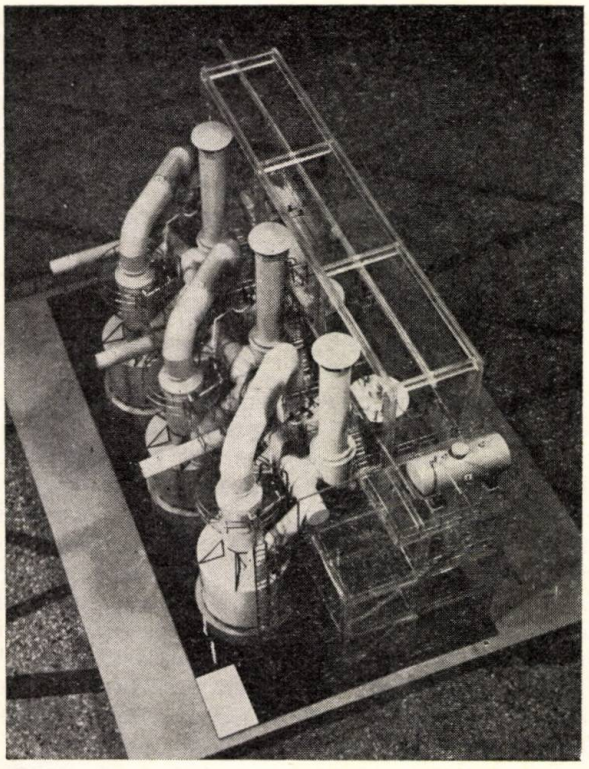


Fig. 2. Macheta instalației de captare a gazelor reziduale cu SO_2 din instalația de acid sulfuric de la C.I.C.—Turnu Măgurele capacitate 3 × 45 000 Nm^3/h.

sulfuric de 100 000 t/an H_2SO_4 prelucrează un debit de circa 44 000 Nm^3/h gaze cu circa 0,25% SO_2.

Parametrii instalației prevăzute în proiect au fost:

- concentrația în SO_2 a gazelor de purificat 0,2—0,3%;
- concentrația soluției de absorbție 400 g/l SO_2 — —150 g/l NH_3;
- greutatea specifică a soluției de absorbție 1,26 g/cm^3;
- concentrația în SO_2 a gazelor purificate 0,02%;
- concentrația gazelor cu SO_2 recuperat 15%;
- concentrația soluției de fosfat de amoniu rezultată la desorbție 530 g/l P_2O_5; 59 g/l NH_3; 6 g/l SO_2.

Rezultatele obținute în instalație au dovedit pe de o parte elasticitatea instalației și stabilitatea sa la variația parametrilor, intrarea rapidă în regim la condițiile optime de lucru și simplitatea conducerii procesului, care a putut fi realizat de doi operatori cu pregătire medie. Pe de altă parte, instalația nu a prezentat probleme deosebite de coroziune — protecția antiacidă aplicată dînd rezultate satisfăcătoare, care au fost ameliorate prin unele completări în timpul experimentării.

La absorbție s-a constatat că variația debitului de soluție de recirculare în limitele 100—200 m^3/h influențează puțin randamentul de absorbție — care crește cu 3% la mărirea debitului de stropire.

Utilizarea unui debit de 200 m^3/h soluție de absorbție la *p*H-ul optim — asigură o purificare avansată a gazelor ce mai conțin numai 100—200 p.p.m. SO_2 față de 500 p.p.m. SO_2 în cazul unei instalații cu dublă cataliză.

Temperatura soluției de absorbție în intervalul 25—45°C nu a influențat deosebit randamentul de absorbție fiind însă necesar ca temperatura, mai ales iarna, să nu scadă sub limita de cristalizare a sărurilor de amoniu existente în concentrație mare.

Densitatea soluției nu a influențat deosebit randamentul, chiar la creșteri peste 1,32, cînd au apărut cristale la temperatura de 25—40°C.

Măsurarea corespunzătoare a *p*H-ului, respectiv alegerea corectă a locului pentru preluarea continuă a probei și introducerea corectă a amoniacului pentru reglarea *p*H-ului optim au constituit unele elemente importante ce au fost stabilite în instalația industrială pentru asigurarea condițiilor optime ale procesului de absorbție, asigurîndu-se randamente de absorbție ridicate de circa 96% — cu obținerea unor gaze purificate cu conținut sub 200 p.p.m. SO_2. Modul de introducere necorespunzător a amoniacului, precum și nerespectarea *p*H-ului determină pierderi de amoniac sau de SO_2 în procesul de absorbție.

Asigurarea *p*H-ului optim a permis o absorbție bună a SO_2 chiar cu soluții mai concentrate de sulfit-bisulfit de amoniu — cu conținut de 430 și chiar 470 g/l SO_2 la care densitatea era de 1,34.

O importanță deosebită pentru funcționarea de durată în condițiile de regim a instalației de absorbție o are introducerea corectă a apei necesară păstrării densității optime a soluției de absorbție.

Un alt parametru al instalației de absorbție este și viteza gazelor în ajutaje ce asigură pulverizarea soluției. Mărirea vitezei de 3,5 ori în ajutaje prin micșorarea secțiunii de trecere a gazelor cu 43%, a determinat o creștere a pierderii de presiune în coloana de absorbție la circa 100 mm CA, care nu s-a resimțit în funcționarea instalației; prin aceasta s-a îmbunătățit simțitor pulverizarea soluției fără a influența însă gradul de absorbție care a rămas în limitele 93—96% dovedind că randamente bune se obțin și în limite foarte largi de viteze.

La instalația de desorbție s-a confirmat importanța adaosului de acid fosforic — care sub raportul minim indicat produce deranjamente în proces atît sub aspectul viscozității soluției, cît și al gradului de desorbție.

Utilizarea unui exces mai mic de H_3PO_4 poate determina chiar solidificarea soluției de desorbție. Desorbția SO_2 din soluție s-a asigurat în condiții optime, obținîndu-se soluții de la desorbție cu un conținut în SO_2 în soluția de fosfat de amoniu între 0,08 și 0,2%. În aceste condiții, soluția de la desorbție obținută conține 55% P_2O_5 și 4,7% NH_3 depășind parametrii proiectați. Această soluție nu are precipitate și nu solidifică la răcire, astfel că se poate pompa în condiții normale.

Concluzii

Din datele obținute în instalația industrială de recuperare a SO_2 din gazele reziduale de la fabricarea acidului sulfuric s-au dovedit performanțele deosebite ale acestei instalații realizate pe baza brevetelor RSR.

Instalația simplă în construcție — cu utilaje de mare productivitate, complimentînd instalația de acid sulfuric, asigură o funcționare sigură cu respectarea parametrilor optimi de regim. Purificarea gazelor

decurge cu randament de 93—96% ce asigură un conținut de 100—200 p.p.m. SO_2 în gazele purificate.

Desorbția SO_2 din soluția de bisulfit-sulfit de amoniu la cald cu sistemul de antrenare cu aer ca gaz purtător, asigură o recuperare de peste 99% sub forma unor gaze cu circa 18% SO_2.

Atît amoniacul, cît și acidul fosforic ce intră în instalația de recuperare a SO_2 se găsesc integral în soluția ce iese de la desorbție și se trimit la instalația de îngrășăminte fosfatice de unde se recuperează ca produse finite, astfel că acestea nu adaugă la costurile de producție decît valori extrem de reduse determinate de pierderile la manipulare. Acestei instalații îi revin numai costurile de utilități care duc, în final, la un preț de cost al H_2SO_4 recuperat cu 12% mai redus decît al celui provenit din instalația de acid sulfuric cu SO_2 din pirită, pe cînd costurile în procedeul dublei catalize cresc cu 6,6%. Valoarea investiției este redusă, ea reprezentînd 2,5% față de investiția instalației de H_2SO_4, pe cînd la dubla cataliză este de 11,6%. Suprafața ocupată de această instalație este de 380 m². Ținînd seama de aceste date, se poate aprecia eficiența economică a acestei instalații noi de recuperare a SO_2 din gazele reziduale care prin creșterea randamentului la 99,7—99,8% readuce în circuitul economic circa 8 100 t/an H_2SO_4 ce reprezintă 2,7% din producția realizată de H_2SO_4 pe această platformă.

La aceste efecte economice trebuie adăugat și acela rezultat din diminuarea procesului de coroziune accentuată a instalațiilor de pe platformă provocat de cele circa 5 300 t/an SO_2 dispersate în atmosfera înconjurătoare, în cazul în care nu s-ar realiza captarea acestor gaze, cînd uzina ar trebui să suporte cheltuieli sporite de întreținere.

Bibliografie

1. Jaswich, F. În: Brenstoff-Wärme-Kraft- **17**, 5, 1965, p, 238—245.
2. Popovici, N., Potop, P., Brinduș, L., Patent R.S.R., 51316, 1966.
3. Potop, P., Brinduș, L. Patent R.S.R. nr. 51309, 1966
4. Furkert, H. În: Chemische Industrie, **XVII**, 1965, p. 205—210.
5. Popovici, N., Potop, P., Brinduș, L. În: Revista de Chimie, **1**, 1967, p. 40—41.
6. Werk-Wasser-Luft Betrub, **9**, 3, 1965, p. 161—162.
7. Hockun, F. În: Luft und Kältetechnic — 5, **4**, 1969, p. 188—193.
8. Hockun, F. În: Luft und Kältetechnic — 5, 5, 1969, p. 261—262.
9. Cortlelyon, C. G. În: Chemical Engng. Progress, **65**, 9, 1969, p. 69—77.
10. Falkenbury, H. L., Slack, A. V. — În: Chemical Engng. Progress **65**, **12**, 1969, p. 61—66.
11. Connor, J. M. În: Chem. World sept. 1969.

✧ ✧ ✧ CRONICĂ

Conducerea și organizarea controlului de calitate

Între 21 și 25 septembrie 1970 a avut loc la Rotterdam — Olanda cursul cu tema Conducerea și organizarea controlului de calitate.

Cursul a fost organizat de către Kwaliteitsdienst voor de Industrie — organizația națională olandeză pentru controlul de calitate — în colaborare cu Organizația Europeană pentru Controlul de Calitate (E.O.Q.C.).

Prelegerile au fost ținute de dr. J. M. Juran, din partea Asociației Americane pentru Controlul de Calitate (A.S.Q.C.).

Problemele principale tratate în cadrul cursului au fost următoarele: funcțiunea calității, politica de calitate și obiectivele ei, planificarea și organizarea controlului de calitate, relațiile cu beneficiarii și cerințele pieții, lansarea produselor noi, planificarea și îmbunătățirea fiabilității, mentenabilitatea, organizarea și îmbunătățirea activității de control de calitate, unificarea criteriilor de apreciere a calității, evidențierea și optimizarea costurilor pentru calitate, conducerea și organizarea compartimentului CTC, relațiile cu furnizorii, activitatea cadrelor de conducere în domeniul controlului și îmbunătățirii calității, analiza modului de acționare în domeniul controlului și a îmbunătățirii calității în diverse țări și ramuri industriale, sarcina controlului de calitate.

Din cele expuse cu această ocazie a rezultat că preocupările privind asigurarea și controlul calității în țările cu industrie dezvoltată au atins un grad de perfecționare avansat, avînd bine definite problemele de bază și o preocupare pentru o permanentă îmbunătățire a calității produselor, aceasta constituind unul dintre factorii esențiali în obținerea unor rezultate economice favorabile.

Perfecționarea atinsă în țările cu industrie dezvoltată în legătură cu concepția privind calitatea se datorește și nivelului teoretic ridicat al acestor preocupări, consolidate printr-o literatură de specialitate foarte vastă (cărți și reviste), organizații și asociații naționale și internaționale foarte active în organizarea de simpozioane, seminarii și discuții pe teme speciale. Suportul teoretic al acestor probleme contribuie mult la ridicarea eficienței activității de control, iar unificarea terminologiei înlesnește discuțiile și relațiile în acest domeniu.

În legătură cu definiția dată calității a rezultat că aceasta, în concepția cursului, reprezintă o noțiune complexă, cuprinzînd aspecte multilaterale, specifice fiecărei ramuri industriale, dar care se concretizează în „gradul în care un anumit produs satisface cerințele specifice unui anumit consumator".

În spiritul celor expuse la curs, controlul de calitate reprezintă activitățile ce trebuie duse pentru asigurarea obiectivelor prestabilite pe linie de calitate de către întreprinderi, începînd cu cercetarea și cu proiectarea produsului pînă la urmărirea comportării produsului la beneficiar (consumator).

Problemelor de organizare și de planificare a activității de control și de îmbunătățire a calității produselor li s-a acordat o importanță mare, fiind tratate atît variatele forme de organizare a compartimentului CTC, cît și relațiile cu celelalte compartimente ale uzinei. Cu această ocazie s-au analizat diferite organigrame, concluzionînd ca optimă — în cazul întreprinderilor mari — existența unui director independent, care se ocupă cu problemele de calitate subordonat direct președintelui — director general.

Compartimentul CTC din organigramele marilor unități are o componență complexă, cuprinzînd activități de inspecție și de control (materii prime și materiale, control interfazic, produs finit); de urmărire a comportării în exploatare („service"); de inginerie de calitate (metode și procedee de control, prelucrarea informațiilor, planificarea calității, analize și sinteze).

Cheltuielile în legătură cu calitatea se evidențiază pe următoarele grupe: prevenirea defectelor, asigurarea calității (inspecții și control, „service") și înlăturarea defectelor (reclamații, remanieri). Pe baza înregistrărilor contabile operate se urmărește optimizarea acestor costuri, atît la producător cît și la consumator. În activitatea de asigurare a calității se acordă o atenție deosebită relațiilor cu furnizorii și cu beneficiarii. Furnizorilor li se fac cunoscute — în mod operativ — eventualele deficiențe calitative constatate la controlul de recepție, cu eventualele implicații financiare.

În relațiile cu beneficiarii se consideră de importanță deosebită indicarea precisă a domeniilor de utilizare pentru produsele livrate, fapt ce poate evita reclamații ulterioare. Urmărirea comportării produselor livrate se face cu ajutorul unor sisteme de informare (feed back), datele astfel obținute formînd bazele planului de îmbunătățire a calității. După specificul produselor se organizează și activitatea de „service". Mare atenție este acordată rezolvării cît mai operative a reclamațiilor, recomandîndu-se manifestarea unei receptivități mărite față de solicitările beneficiarului.

În ceea ce privește personalul CTC, se constată o mare grijă pentru selecția și perfecționarea acestuia, avîndu-se în vedere activitatea sa multilaterală. Din discuții s-au putut deduce existența unor greutăți în recrutarea cadrelor pentru compartimentul de control, datorate unor

condiţii obiective şi subiective privind relaţiile cu secţiile de fabricaţie.

La curs au participat 59 de specialişti din 9 ţări, repartizarea pe ţări fiind: Belgia (6), Danemarca (3), R. F. a Germaniei (2), Franţa (2), Italia (1), Olanda (26), România (2), Suedia (8), Marea Britanie (9). Cursul a prezentat interes, reuşind, pe lîngă împărtăşirea unor cunoştinţe cu totul noi, şi elucidarea şi consolidarea unor noţiuni şi principii cunoscute. Din cele expuse şi din discuţiile duse atît în cadrul seminariilor cît şi în pauze a rezultat că, indiferent de condiţiile geografice sau economice, majoritatea problemelor din acest domeniu de specialitate sînt foarte asemănătoare, diferind de la ţară la ţară, doar ponderea şi gradul de aprofundare a unor aspecte.

Cu această ocazie s-au evidenţiat următoarele diferenţe deosebite între modul de abordare a problemelor referitoare la asigurarea şi la controlul calităţii produselor din alte ţări faţă de ţara noastră: cadrul organizatoric mai dezvoltat şi mai bine dotat, preocuparea mai intensă pentru perfecţionarea compartimentului de control de calitate, printr-o dotare tehnică foarte modernă şi permanentă şcolarizare a cadrelor pentru aplicarea noilor tehnici de control, grija mare pentru relaţiile cu furnizorii şi în special cu beneficiarii, prin menţinerea unui contact foarte strîns cu aceştia, prelucrarea informaţiilor obţinute prin urmărirea comportării produselor la beneficiari şi prin valorificarea lor în planul de îmbunătăţire a calităţii, urmărirea costurilor pentru realizarea calităţii şi optimizarea acestora, lărgirea preocupărilor compartimentului de control prin lucrări denumite „inginerie de calitate" (quality engineering") constînd din elaborarea şi aplicarea de metode şi a unor procedee de control, optimizarea calităţii etc., asigurarea unui climat de lucru deosebit de favorabil (moral şi material personalului de specialitate din compartimentele de CTC.

Simpozion internaţional de chimie a compuşilor anorganici cu fosfor

Între 14 şi 17 septembrie 1970 a avut loc la Praga (R. S. Cehoslovacă) un Simpozion Internaţional privind compuşii anorganici ai fosforului organizat de Societatea de Chimie a Academiei de Ştiinţe din R. S. Cehoslovacă, Sectorul de chimie al Universităţii din Praga şi Sectorul de chimie anorganică al Universităţii pedagogice din Usti Nad Laben.

Manifestare caracterizată printr-o înaltă ţinută ştiinţifică, Simpozionul de compuşi anorganici ai fosforului a reunit 145 de specialişti din 13 ţări, precum şi numeroşi participanţi din cadrul unor Institute de cercetări şi învăţămînt din Praga. (45 de delegaţi din R. S. Cehoslovacă, 39 din R. F. a Germaniei, 15 din R. D. Germană, 13 din P.R. Polonă, 8 din Anglia, 8 din Franţa, 4 din S.U.A., 3 din U.R.S.S., 3 din Elveţia, 2 din R. S. România, 2 din Austria, 2 din Japonia şi 1 din Olanda.

Deşi tematica era orientată spre chimia anorganică a fosforului, din totalul de 56 de conferinţe şi comunicări prezentate, un număr de 27 au abordat probleme de chimie organică, reflectînd prin aceasta largile posibilităţi oferite de chimia preparativă şi interesul pentru studierea posibilităţilor oferite de unele reacţii specifice în condiţii precizate (condensări, ciclizări etc.) finalizate prin obţinerea unor compuşi organici cu fosfor.

În general au fost abordate teme de la direcţiile cele mai noi de cercetare din domeniul chimiei fosforului, ca, de exemplu: compuşi ai fosforului cu azot, polimeri, substanţe complexe cu participarea diferitelor elemente, investigaţii privind caracteristicile fizico-chimice ale unor compuşi cu fosfor, aspecte moderne privind spectroscopia în I.R., E.M.N., Raman; consideraţii asupra condiţiilor de lucru şi a randamentului în anumite sinteze, mecanisme de reacţie, precum şi aplicaţii analitice în condiţii precizate. Astfel, în lucrarea „Compuşi ai fosforului cu azot" (Margot Becke Goehring — R. F. a Germaniei) a fost evidenţiat marele număr de compuşi care pot fi obţinuţi în condiţii precizate de lucru, precum şi capacitatea multiplă de reacţie a unora. Între reacţiile prezentate s-a menţionat obţinerea unei interesante grupe de combinaţii ciclice prin tratarea PCl_5 cu amine.

O altă comunicare a avut ca subiect rezultate noi obţinute asupra fosforamidelor şi reacţiile lor (H. W. Roesky, W. Kloker, W. Grosseböwing — R. F. a Germaniei).

Expunerea privind acizii ureofosforici (F. Markalous — R. S. Cehoslovacă) s-a ocupat de combinaţiile P — N în care la atomul de fosfor (V) este legată gruparea ureidică. Tot aşa a fost prezentată şi o comunicare privind o nouă metodă pentru formarea legăturii N — P (R. Appel şi colab., R. F. a Germaniei).

Alte lucrări susţinute în prima grupă de comunicări în care s-au arătat variatele posibilităţi de reacţie prin care pot fi obţinuţi şi la care pot participa compuşi ai fosforului cu azot, s-au referit la: fosfazenele (R. A. Shaw — Anglia); policondensarea termică a diaminofosfaţilor (K. Kadic şi W. Wanek — R. S. Cehoslovacă); studii asupra unor comportări ale fosfazanului (A. Schmidpeter, K. Schuman — R. F. a Germaniei); reacţia dintre PCl_5 şi aductul dintre BF_3 şi amine (H. Binder — R. F. a Germaniei), reacţiile compuşilor liniari halogenaţi ai fosforului cu azot (H. W. Roeski, L. F. Grim — R. F. a Germaniei); cercetări asupra nerigidităţii stereochimice a fosforului(V) — în sistem ciclic cu 4 atomi (R. E. Dunmur, M. Murray, R. Schmutzer—R. F. a Germaniei); fluor-ciclo-trifosfazen (E. Niecke, H. Thamm, O. Glemser — R. F. a Germaniei); prepararea şi proprietăţile amidociclofosfazenelor (K. Dostal, J. Novak, W. Wanek — R. S. Cehoslovacă) etc. Lungimea de o constanţă remarcabilă a legăturii P — P în compuşi care conţin această legătură a făcut obiectul unor interesante investigaţii şi a unei expuneri privind tăria legăturii fosfor-fosfor (A. Finch — Anglia).

De asemenea au suscitat interes comunicările: diferite forme de fosfat diacid de sodiu (A. de Sallier Dupin. M. M. N. Hognon, A. L. Boulle — Franţa), formarea fosfaţilor condensaţi de sodiu-influenţa vaporilor de apă — A de Sallier Dupin, M. M. P. Dugleux, A. L. Boulle — Franţa); prepararea şi studiul radiocristalografic al difosfaţilor (MM J. P. Gamondes, F. D. Yvoire, A. L. Boulle — Franţa); diflorfosfaţi oligomeri (H. Grunze, J. Neels—R.D.G.) cercetări asupra proprietăţilor catalitice ale fosfaţilor minerali-studiul sistemului P_2O_5 — SiO_2 (B. Durand, M. Lenzi, A. A. Boulle — Franţa); compuşi inferiori ai fosforului (M. Baudler — R.F.G.); stereochimia aminofosfinelor (A. H. Cowley — S.U.A.); tratarea dimetilclorfosfinei cu metanol şi metilmercaptan (F. Seel, K. Velleman — R.F.G.); oxidarea fosforului şi a oxidului de fosfor(III) cu oxigen (D. Heinz şi colab. R.D.G.); acidul fluorfosforos-preparare şi reacţii (H. H. Falius — R.F.G.); poliortofosfiţi (M. Ebert — R. S. Cehoslovacă); fosfiţi de Ni şi Co (M. Ebert, I. Eysselzova — R. S. Cehoslovacă); fosfiţi de Sc, Y, şi La (A. Muck., F. Petru — R. S. Cehoslovacă) etc. Folosirea metodelor moderne de analiză fizico-chimică şi a unor tehnici de lucru îmbunătăţite, ca un preţios auxiliar în vederea efectuării unor studii de înaltă factură ştiinţifică, s-a remarcat în numeroase lucrări, ca de exemplu: spectroscopia R.M.N. şi unele probleme din chimia fosforului (E. Fluck — R.F.G.); studiul R.M.N. — privind izomeria geometrică la acizii monotiofosforici ciclici (M. Mikolasczyc — R. P. Polonă); studiul rezonanţei magnetice protonice a fosfaţilor acizi anhidri sau hidrataţi, sub formă de pulbere (C. Doremieux Morin, Krahe, M. F. D. Yvoire — Franţa); studiu cu R.M.N. a ^{31}P în reacţia dintre PCl_5 şi NH_4Cl în scopul preparării clorfosfazenelor (J. Emsley, P. B. Udy — Anglia); spectroscopia I.R. şi Raman pentru combinaţiile cu fosfor (E. Steger — R.D.G.); spectrul de vibraţie al unor ioni micşti de forma $[PX_3Y]^+$; $[PX_5Y^-]$ (X, Y = Cl, Br) — (F. F. Bentley şi colab. — Anglia); spectrul de vibraţie al oxoanionilor simpli de fosfor (P. Klima, F. Petru — R. S. Cehoslovacă); spectre I.R. ale unor compuşi seleno-fosforoorganici (A. Markowska — R. P. Polonia); studii privind cromatografia pe gel a oxoacizilor fosforului (S. Ohashi — Japonia) etc.

De mult interes s-au bucurat şi cercetările care au expus unele aspecte rezultate din aplicarea practică: de exemplu aplicaţiile combinaţiilor fosforului cu azot (G. Wunsch — R.F.G.); combinaţiile fosforului cu azot în nutriţia plantelor (W. Wanek — R. S. Cehoslovacă); studiul asupra combinaţiilor fosforului cu azot ca îngrăşămînt de înaltă eficienţă (Z. T. Wakefield şi colab. — S.U.A.). Conferinţele, comunicările, discuţiile purtate pe marginea acestora, schimbul de opinii dintre specialişti, au conferit simpozionului ţinuta unei manifestări de înalt nivel ştiinţific, constituind un prilej de examinare a celor mai noi realizări din acest domeniu şi de conturare a unor orientări pentru viitoare investigaţii.

Trebuie subliniată, de asemenea, deosebita activitate ştiinţifică şi organizatorică desfăşurată de către comitetul de organizare, prezidat de Prof. Dr. W. Wanek un nume bine cunoscut în domeniul chimiei fosforului.

Galia Gruder, Sanda Dascălu şi R. Slăvoacă

CONSIDERAŢII ASUPRA PROCEDEELOR ACIDE DE OBŢINERE A ALUMINEI DIN MATERII PRIME NEBAUXITICE

1. Dinamica producţiei aluminiului. Situaţia materiilor prime

Datorită calităţilor deosebite ale aluminiului şi a extinderii continue a domeniilor de utilizare ale acestuia, în decursul ultimilor decenii producţia mondială de aluminiu a crescut într-un ritm nemaiîntîlnit pînă în prezent în metalurgie.

Dinamica producţiei mondiale de aluminiu a depăşit prin ritmul ei de creştere dinamica unor industrii care deţineau pînă în prezent recordurile mondiale ale dezvoltării producţiei: industria oţelului şi a cimentului. Astfel, în perioada 1938—1966, producţia mondială de aluminiu a crescut de 12 ori, în timp ce producţiile de oţel şi de ciment au crescut numai de 6 ori [1].

Dinamica producţiei mondiale de aluminiu este arătată în diagrama din figura 1.

După cum se poate vedea din figura 1 în decursul deceniului 1960—1970, producţia aluminiului s-a dublat. Creşterea producţiei, apreciată pentru deceniul actual, este de acelaşi ordin de mărime: de la 9 mil. t, în 1970, la circa 19 mil. t, în 1980.

O creştere atît de rapidă a producţiei de aluminiu a dus şi la creşterea corespunzătoare a producţiei aluminei, materia primă principală în procesul de electroliză: 12 mil. t, în anul 1960, 16 mil. t, în 1965 şi circa 20 mil. t, în 1969.

Materia primă fundamentală folosită pentru obţinerea Al_2O_3 prin procedeul Bayer o constituie bauxitele, pentru 1 t aluminiu consumîndu-se circa 4,6 t bauxită. Evoluţia producţiei mondiale de bauxite este arătată în figura 2.

Dacă se ţine seamă de faptul că circa 70% din producţia mondială de bauxite se găseşte concentrată în cîteva ţări aflate în curs de dezvoltare, iar principalii consumatori de alumină sînt ţările puternic industrializate, se pot prevedea într-un viitor apropiat o serie de dificultăţi conjuncturale pe piaţa aluminiului.

În acelaşi timp, pe măsura sărăcirii şi a epuizării unor zăcăminte de bauxite bogate, intră în exploatare numeroase zăcăminte de bauxite inferioare, a căror prelucrare prin procedeul Bayer se soldează cu o eficienţă economică sensibil mai scăzută.

Creşterea vertiginoasă a producţiei de aluminiu, limitările care încep să se resimtă în domeniul aprovizionării cu bauxite şi tendinţele de creare a unor industrii proprii, bazate pe materii prime interne, constituie factorii principali care au dus, în decursul ultimilor două decenii, la căutarea unor procedee tehnice pentru extragerea aluminei din materii aluminoase nebauxitice.

2. Materii prime aluminoase nebauxitice

Materiile prime nebauxitice, care se pot valorifica prin diferite procedee, cuprind o largă varietate de minereuri de aluminiu, cu structura mineralogică şi compoziţia chimică variind în limite largi. Dintre cele aproape 300 de minerale care conţin aluminiul sub formă de compuşi, aproape o jumătate din numărul total apar sub formă de silicoaluminaţi, cei mai răspîndiţi fiind de tipul feldspaţilor.

Principalele minerale constituite din silicaţi de aluminiu, care pot fi luate în consideraţie în vederea valorificării prin alte procedee decît cel clasic, Bayer, sînt trecute în figura 1 [2].

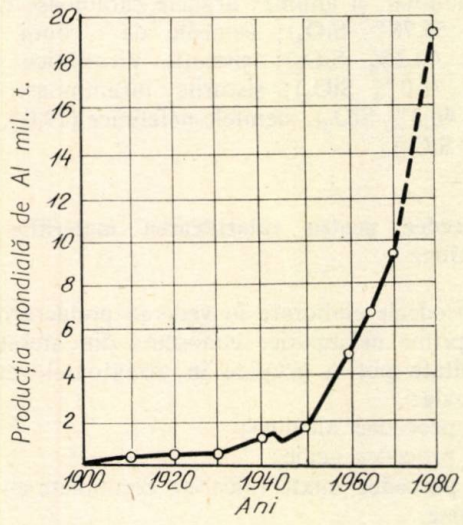


Fig. 1. Dinamica producţiei mondiale de aluminiu.

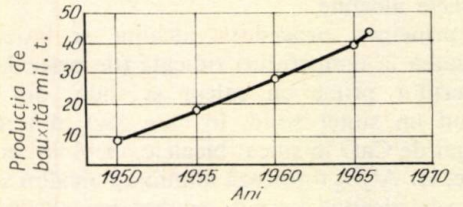


Fig. 2. Producţia mondială de bauxite.

Tabela 1

PRINCIPALII SILICOALUMINAȚI NATURALI DE ALUMINIU

Denumirea minereului și formula chimică	Conținut de Al_2O_3, %
Cianit, andaluzit, silimanit, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$	63,2
Caolinit, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	39,5
Alunit, $(K_xNa_y)_2 \cdot SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$	37—39
Nefelin $(Na_xK_y)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	32—36
Leucit, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	23,5
Anortit, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	36,7
Ortoclaz, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	18,4
Albit, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	19,3

În afara materiilor prime menționate, mai pot fi luate în considerație rocile aluminoase (argile, șisturi), rezultate ca subproduse ale industriei carbonifere, la faza de spălare a cărbunilor naturali.

O altă materie primă potențială, ale cărei posibilități de valorificare se cercetează în diferite țări, o constituie cenușile provenite din arderea cărbunilor bruni în termocentrale. Conținutul de alumină al cenușilor de termocentrale este cuprins, de obicei, între 20 și 29% Al_2O_3.

Pentru țara noastră, problema valorificării materiilor prime nebauxitice indigene este deosebit de actuală, aluminiul fiind metalul a cărui producție urmează să crească în anii următori în ritmul cel mai rapid din întreaga ramură a metalurgiei neferoase: numai pînă în anul 1975 actuala producție de aluminiu urmează să se dubleze [3].

Materiile prime nebauxitice din țara noastră se încadrează între principalele resurse investigate pe plan mondial, și anume: argilele caolinoase (26,62% Al_2O_3, 56,78% SiO_2); cenușile de cărbuni (27,4% Al_2O_3, 49,2% SiO_2); șisturile pirofilitice (27,5% Al_2O_3, 48,0% SiO_2); șisturile bituminoase (25,1% Al_2O_3, 46,3% SiO_2); sienitele nefelinice (19,0% Al_2O_3 55,0% SiO_2).

3. Procedee pentru valorificarea materiilor prime nebauxitice

Procedeele elaborate în vederea prelucrării materiilor prime nebauxitice cunoscute din literatura de specialitate pot fi grupate în următoarele categorii principale:

a) procedee alcaline;

b) procedee acide;

c) procedee mixte (alcaline combinate cu acide) și diverse.

a. Dintre categoriile arătate, cele mai studiate și, de altfel, singurele aplicate la scară industrială, sînt procedeele alcaline.

În principiu, procedeele alcaline se bazează pe sinterizarea la temperaturi ridicate (de peste 1 000°C) a materiilor prime cu calcar și sodă, din proces rezultînd un sinter solid, în care SiO_2 din minereu este legat de CaO în silicat bicalcic, insolubil în soluții alcaline, iar Al_2O_3 formează aluminați alcalini solubili. Procedeele alcaline permit recuperarea alcaliilor din minereurile de silico-aluminați alcalini (nefeline, de exemplu), sub formă de carbonați, șlamul belitic rezultat după solubilizarea aluminei fiind valorificat în industria cimentului [2, 4].

b. Procedeele acide, se bazează pe atacul materiilor prime cu diferiți acizi minerali, în special H_2SO_4, HCl și HNO_3. În funcție de caracteristicile materiilor prime și de tratamentul termic preliminar al acestora, în general, procedeele acide implică utilizarea unor temperaturi de atac ridicate și, adeseori, a presiunilor de lucru ridicate (autoclavizări). În urma proceselor de leșiere acidă, alumina trece în soluție sub forma sărurilor corespunzătoare (sulfați, azotați, cloruri), însoțite de sărurile elementelor însoțitoare (în special, fier), iar silicea din minereu rămîne practic neatacată, formînd un reziduu insolubil.

Trecerea de la săruri de aluminiu pînă la Al_2O_3 se poate face prin numeroase procedee, care pot fi încadrate, în ansamblul lor, în două categorii principale:

— descompunerea termică a sărurilor, deshidratate în prealabil, cu recuperarea acidului;

— tratarea soluțiilor de săruri cu alcalii, în vederea precipitării hidroxidului de aluminiu, urmată de calcinare.

c. Procedeele mixte cuprind îmbinări ale diferitelor procedee. Astfel, de exemplu, pentru bauxite cu un conținut foarte ridicat de silice, se utilizează o îmbinare a procedeului alcalin cu procedeul Bayer, soluțiile de la leșierea sinterului fiind introduse, după desiliciere, direct în circuitul soluțiilor din procedeul Bayer [1].

Un alt procedeu mixt constă în dezagregarea materiilor prime în autoclave, sub presiune, cu SO_2, în vederea obținerii sulfitului bazic de aluminiu, care se descompune apoi, dînd o alumină brută ce se introduce în leșiile de aluminat din procedeul Bayer [5].

Pe linia valorificării materiilor prime aluminoase nebauxitice, în țara noastră, s-au cercetat tehnologiile de prelucrare prin procedeul de sinterizare cu var și sodă a unor materii prime reprezentative (cenuși de termocentrale, șisturi argiloase pirofilitice, sienite nefelinice). Lucrările, încheiate cu rezultate pozitive în faza de laborator, sînt în curs de verificare la scară pilot.

Paralel cu definitivarea tehnologiilor de obținere a Al_2O_3 prin procedee alcaline, prezintă un interes imediat investigarea procedeelor acide, problemă a cărei soluționare tehnică a constituit, în decursul ultimului deceniu, pe plan mondial, obiectul unor cercetări intense. Prezentul articol își propune drept scop o prezentare generală a procedeelor acide, ilustrată prin cîteva exemple de procedee semnificative, alese dintr-un număr foarte mare de variante tehnologice publicate în literatura de specialitate.

4. Privire generală asupra procedeelor acide

Teoretic, pentru atacul silicaților de aluminiu se pot utiliza toți acizii minerali puternici. Importanță practică pentru valorificarea în condiții convenabile, din punct de vedere economic, a Al_2O_3 o au însă numai HCl, H_2SO_4 și HNO_3. Marea importanță care se acordă în prezent procedeelor acide de obținere a Al_2O_3 este ilustrată în mod elocvent de numărul

foarte mare de patente — peste 1 000 — consacrate acestor tehnologii.

Ca un merit general al acestor procedee se subliniază posibilitatea separării selective, chiar din primele etape tehnologice, a reziduului silicios, insolubil, de soluțiile care conțin Al_2O_3. În numeroase lucrări se afirmă că procedeele acide, care permit în principiu o recuperare a acizilor utilizați pentru descompunere, sînt mai avantajoase din punct de vedere economic decît procedeele alcaline, care implică consumuri ridicate de calcar, necesare pentru legarea silicei, și un mare consum de combustibil pentru procesele de sinterizare [1, 4, 5, 6].

În același timp, majoritatea autorilor recunosc existența unor dificultăți importante legate de aplicarea procedeelor acide, cum sînt: problema separării reziduului silicios și a spălării acestuia; dificultăți legate de separarea impurităților (în special a fierului) din soluțiile de săruri de aluminiu; dificultăți legate de calcinarea sărurilor hidratate de aluminiu pînă la Al_2O_3; probleme de coroziune a aparaturii, datorită utilizării unor soluții puternic acide și a prezenței vaporilor acizi la fazele de uscare, de descompunere, de absorbție etc.

În ceea ce privește sortimentul materiilor prime aluminoase care se pretează pentru procedeele acide, acesta este foarte larg, cuprinzînd toate mineralele indicate în tabela 1. Dintre acestea, prin numărul cercetărilor afectate, cele mai studiate materii prime le constituie argilele caolinoase și caolinele, în care mineralul predominant este caolinitul.

Deoarece acizii minerali atacă greu argilele brute, cu rețeaua caolinică intactă, se recomandă calcinarea prealabilă a argilelor, între 450 și 800°C, în faza inițială a calcinării avînd loc îndepărtarea apei de cristalizare, iar apoi formarea metacaolinitului, ușor solubil în acizi [6]:

$$Al_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O.$$

Efectuarea calcinării la temperaturi mai ridicate, de ordinul a 900—1 050°C, duce la scăderea randamentului, datorită descompunerii metacaolinitului, urmată apoi (la circa 1 200°C) de transformarea γ — Al_2O_3 solubilă în acizi, în α — Al_2O_3 insolubilă.

Numeroase patente sînt consacrate aplicării procedeelor acide pentru valorificarea Al_2O_3 din șisturile cărbunoase, provenite din spălarea cărbunilor [7]. Pe aceeași linie a valorificării subproduselor din industria carboniferă se axează o serie de cercetări recente, efectuate în U.R.S.S. [8] și în R. P. Polonă [9]. Cu începere din anul 1962, în S.U.A. se aplică la scară industrială procedeul denumit „Strategic-Nacco", pentru extragerea sulfatului de aluminiu de calitate superioară din șisturi cărbunoase, producția de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ fiind de 40 000 t/an [18].

5. Procedee cu acid clorhidric

Cu toate că în literatura de specialitate sînt descrise destul de multe variante de prelucrare a materiilor prime aluminoase cu HCl, o privire de ansamblu asupra tuturor procedeelor acide, arată că procedeul cu HCl se bucură de o atenție cu mult mai redusă din partea cercetătorilor și că prezintă mai puține probabilități de aplicare industrială. Avantajul principal al procedeului îl constituie condițiile ușoare de punere în libertate a HCl, clorura de aluminiu hexahidratată descompunîndu-se cu ușurință prin tratament termic.

Principalele dificultăți ale procedeului se datoresc coroziunii intense a aparaturii în contact cu HCl soluție și gazos, precum și numărului mare de operații necesare pentru recuperarea HCl.

Dintre procedeele mai semnificative se pot menționa următoarele:

a. *Procedeul Blanc* [10]

Acest procedeu s-a utilizat la scară semiindustrială în Italia, pentru obținerea clorurii de potasiu și a aluminei din leucite. Leucitele ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) se lesiază cu HCl prin percolare. Din soluția clorhidrică, prin răcire, se cristalizează KCl, care se separă de soluția-mamă prin centrifugare. Apoi se barbotează prin soluție HCl gazos pînă la saturare. Din salifiere rezultă $AlCl_3$ cristalină, care după separare se descompune în Al_2O_3 și HCl gazos. Din soluție se cristalizează din nou KCl, iar soluția rămasă, conținînd 20% HCl, se recirculă la faza de atac a leucitelor.

b. *Procedeul de tratare cu acid clorhidric și de extracție a fierului cu eter izopropilic* [5]

Conform procedeului (fig. 3), argila deshidratată se lesiază la presiune atmosferică cu o soluție de 20% HCl, iar suspensia rezultată se filtrează pentru a se separa reziduul silicios. Practic, întreaga cantitate de fier din minereu trece în soluție sub formă de clorură de aluminiu și este apoi extrasă cu eter izopropilic. În soluția rămasă după extracția fierului, se cristalizează prin evaporare clorura de aluminiu, care se trece la uscare și la calcinare. Recuperarea vaporilor sub formă de HCl, care părăsesc cuptorul de calcinare,

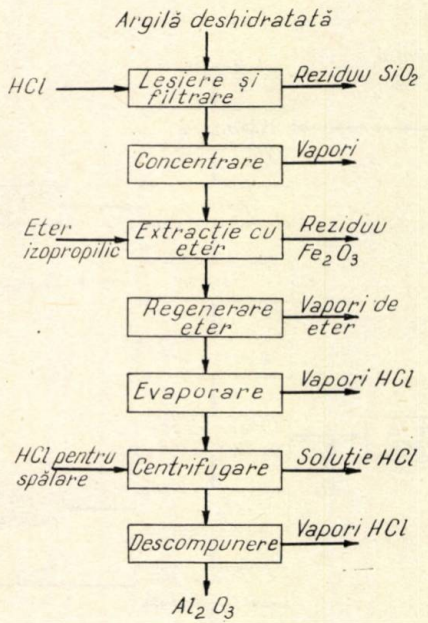


Fig. 3. Schema procedeului cu HCl cu extracția fierului cu eter izopropilic.

se face prin condensare, urmată de fracționare în coloane. Recircularea acidului este relativ simplă, însă necesită cantități mari de apă de răcire.

6. Procedee bazate pe atacul materiei prime cu H_2SO_4

Se poate afirma că, dintre toate procedeele acide descrise în literatură, procedeului sulfuric i s-a consacrat numărul cel mai mare de cercetări, reflectate în foarte multe publicații și patente.

De altfel, în prezent procedeul sulfuric este singurul procedeu acid de atac al materiilor prime aluminoase aplicat la scară industrială. Instalații pentru prelucrarea argilelor și a caolinelor prin atac cu H_2SO_4 există în S.U.A. și în R.F. a Germaniei. Tehnologiile aplicate la scară de exploatare se opresc însă la faza de producere a sulfatului de aluminiu, utilizat, în special, drept coagulant pentru purificarea apelor și în industria hîrtiei și a celulozei.

Prelucrarea sulfaților de aluminiu rezultați din proces pînă la Al_2O_3 ridică o serie de probleme tehnologice și de aparatură, probleme destul de complexe, datorită gradului ridicat de hidratare al sărurilor, care în decursul procesului de deshidratare se topesc în propria lor apă de cristalizare, dînd topituri vîscoase și corosive. Astfel, sulfații normali de aluminiu, $Al_2(SO_4)_3$ (16—18) H_2O conțin între 41 și 48,5% H_2O, iar sulfații acizi de tipul $Al_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 12H_2O$— circa 33% H_2O. Aceste constatări au dus la elaborarea și la patentarea unei serii de lucrări cu aspect teoretic privind diagramele de echilibru în sistemul $Al_2(SO_4)_3$—H_2SO_4—H_2O [11], pe baza cărora se pot stabili condițiile tehnologice de cristalizare a unor sulfați acizi mai puțin hidratați, de exemplu $Al_2O(SO_4)_3 \cdot 3H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ sau a unor săruri neutre, de tipul $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, în care $x = 4—8$.

În R. P. Polonă, a fost elaborat procedeul sulfuric al profesorului Bretschneider [12], prin care se obțin sulfați bazici de aluminiu de tipul $OH_3[Al_3(OH)_3](SO_4)_2$.

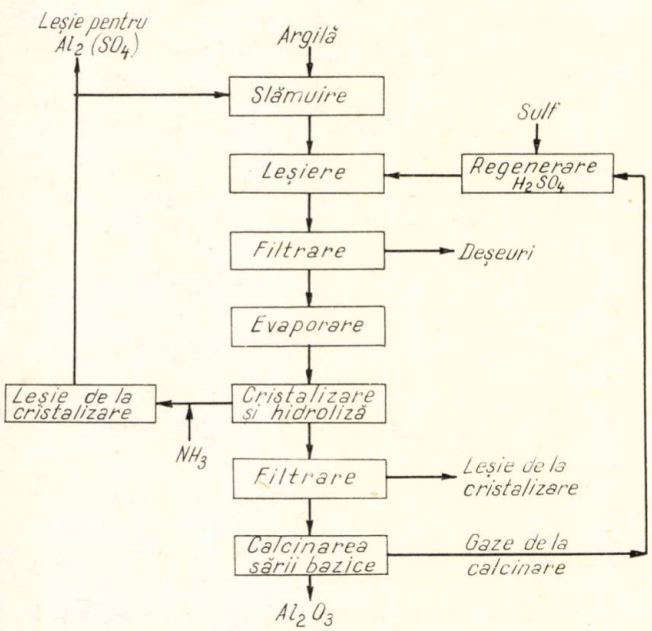


Fig. 4. Schema procedeului cu H_2SO_4 a profesorului Bretschneider.

a. *Procedeul profesorului Bretschneider* [12]

Pe baza unor cercetări îndelungate, procedeul a fost pus la punct și verificat la scară pilot. Conform acestuia (fig. 4) materia primă (argila) se tratează cu leșii acide (operație denumită „șlămuire") recirculate în proces, provenite de la faza de recristalizare, iar apoi se tratează cu H_2SO_4, în prezență de abur sub presiune. În decurs de circa o jumătate de oră se realizează descompunerea practic totală a materiei prime.

În continuare, după filtrare, se utilizează separarea în două trepte a compușilor puri de aluminiu prin cristalizare, urmată de hidroliză. Soluția rezultată de la filtrare se concentrează cu arzătoare scufundate și apoi se trece la cristalizare. Soluția rezultată după filtrarea cristalelor se reciclează la faza de șlămuire a argilei. Cristalele obținute se topesc în propria apă de cristalizare și apoi se hidrolizează în autoclave sub presiune de 10 atm. În urma hidrolizei, se formează întotdeauna sulfatul de aluminiu cu formula $OH_3[Al_3(OH)_4](SO_4)_2$. Soluția de la hidroliză se recirculă la faza de cristalizare.

Sarea bazică obținută prin procedeul profesorului Bretschneider conține de patru ori mai puține volatile, față de sulfatul neutru de aluminiu, și de cinci ori mai puține, față de alaunul de aluminiu-amoniu. Sulfatul bazic de aluminiu rezultat din hidroliză se calcinează într-un cuptor rotativ, la temperatura de 1 300°C, pentru a asigura obținerea unei alumine nehigroscopice. SO_2 rezultat din descompunere se trimite în instalația pentru acid sulfuric, pierderile de sulf survenite în proces fiind completate prin arderea de sulf elementar.

Drept avantaje importante ale procedeului se citează: puritatea ridicată a aluminei obținute, stabilitatea parametrilor de lucru și sensibilitatea redusă la variații de temperatură și de presiune, viteza desfășurării operațiilor de lucru (de exemplu, descompunerea durează 20—30 min hidroliza —10—20 min), o cantitate de acid redusă, care trebuie regenerată din cuptorul de calcinare, deoarece 2/3 din acidul conținut în sulfatul de aluminiu se pun în libertate în timpul hidrolizei și se recirculă la leșierea argilei. Alte avantaje ale procedeului se consideră a fi obținerea concomitentă a sulfatului de aluminiu și posibilitatea valorificării reziduului de la leșiere, format în proporție de 90% din silice.

În cazul prelucrării unor argile obișnuite, cu un conținut de 25% Al_2O_3 și de 3% Fe_2O_3, consumurile specifice pentru 1 t Al_2O_3 sînt: argilă — 5,1 t, sulf — 0,18 t; amoniac — 0,05 t; energie electrică — 850 kWh, combustibil lichid — 5,6 t; ore-lucru — 13.

Consumurile specifice menționate au fost calculate pentru o producție de 50 000 t Al_2O_3. Se apreciază ca rentabilă o unitate productivă cu o capacitate de minimum 100 000 t Al_2O_3/an.

b. *Procedeul CSIRO* [13, 14]

Procedeul elaborat de către CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) prezintă unele aspecte comune cu procedeul polonez descris anterior, și anume: atacul în două trepte al

materiei prime și conducerea procesului în vederea obținerii unui sulfat bazic de aluminiu, supus apoi hidrolizei.

Schema procesului tehnologic este redată în figura 5.

Schema CSIRO se caracterizează printr-o circulație în contracurent a minereului și a soluțiilor de atac. Astfel, la faza de solubilizare trece minereul provenit dintr-un prim atac, denumit „modificare", efectuat în soluții care vin în contracurent de la faza de solubilizare.

Solubilizarea se efectuează la temperatura de 180°C, pentru a se asigura o extracție cît mai avansată a aluminiului rămas în reziduul provenit de la modificare. Modificarea se efectuează la temperatura de 130°C, cu soluții avînd un anumit indice al aciditații, determinat de raportul SO_3:Al_2O_3. Se recomandă un raport SO_3:Al_2O_3 = 1,90, care asigură obținerea în urma hidrolizei a unui sulfat bazic de aluminiu.

În același timp cu solubilizarea aluminiului, în decursul procesului de modificare, la 130°C și la *p*H = 3—3,5, precipită cea mai mare parte a fierului solubilizat în proces.

Soluțiile modificate se tratează cu SO_2 gazos, pentru a se trece restul de fier din soluție în formă feroasă. Faza următoare o constituie hidroliza, efectuată la temperatură de peste 200°C, proces care duce la precipitarea sării bazice de aluminiu. O îmbunătățire a procesului de hidroliză se realizează prin recircularea în această fază a unei părți din alumina reactivă din cuptorul de calcinare, în vederea obținerii unui raport optim SO_2:Al_2O_3.

Sulfatul bazic de aluminiu format în condițiile procedeului CSIRO se apropie prin structura lui cristalină și prin comportarea chimică de alunitul natural, cu diferența cu ionul K este înlocuit prin ionul H. Compoziția teoretică a sării este: $H_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$. Compoziția medie a compusului obținută în urma efectuării unui număr de 100 de analize, este: 38,8% Al_2O_3, 40,6% SO_3, 20,6% H_2O. Conținutul de apă al sării bazice (20,6%) este cu mult mai scăzut decît cel al sulfatului neutru de aluminiu (48,5%) și al alaunilor (45—56%).

Calcinarea se efectuează la 900—1 300°C, în funcție de modificarea cristalină în care urmează să se obțină Al_2O_3 rezultat și de cantitatea de sulf rezidual admisă în alumină.

Regenerarea acidului se face prin absorbția gazelor sulfuroase de la calcinare în filtrul acid obținut la hidroliză, iar soluția rezultată se folosește la faza de solubilizare.

Prin procedeul CSIRO se pot obține ușor randamente de extracție de peste 90%.

În ceea ce privește purificarea soluțiilor de fier, dacă 99% din fierul prezent în soluție sînt reduse la fier bivalent, înainte de hidroliză, sarea bazică de aluminiu rezultată conține maximum 0,004% Fe și, corespunzător, produsul finit conține maximum 0,01% Fe.

Nu se dispune de date din care să rezulte aplicarea procedeului la scară mărită.

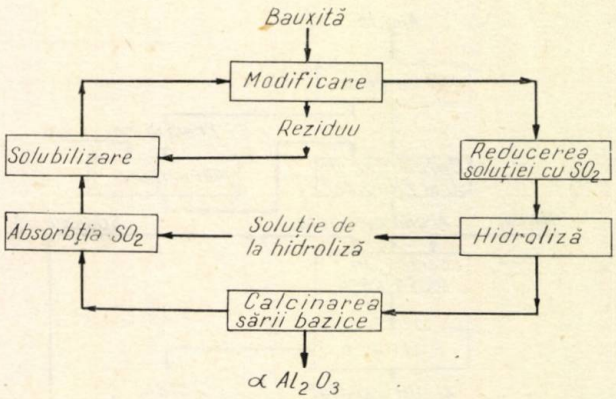


Fig. 5. Schema fluxului tehnologic în procedeul CSIRO.

c. *Procedee cu obținere de alauni*

Un mare număr de patente se referă la extragerea aluminiului din materii prime aluminoase sărace, în special argile, cu obținere de alauni de amoniu sau de potasiu [5, 10, 15].

Această categorie de procedee va fi ilustrată în articol prin procedeul Buchener [10]. Conform procedeului, argila se tratează cu o soluție de bisulfit de amoniu, la 200°C, în autoclave. Pulpa rezultată se amestecă cu o soluție fierbinte, saturată, de sulfat de amoniu. Se separă prin filtrare reziduul silicios, iar din soluție se cristalizează alaunii de aluminiu-amoniu liberi de fier, deoarece în prezența bisulfitului de potasiu sulfatul de fier din soluție se reduce la sulfat feros, datorită SO_2 degajat. Cristalele de alaun se separă prin filtrare, se spală și se tratează cu o soluție concentrată de amoniac. Hidroxidul de aluminiu rezultat se spală și se calcinează.

Din leșia-mamă, după cristalizarea alaunilor, se extrage sulfatul de amoniu cristalin, care se descompune pînă la bisulfit de amoniu și amoniac, produsele rezultate fiind recirculate în proces. Din soluția rezultată de la cristalizarea sulfatului de amoniu se precipită periodic fierul cu amoniac și se scoate din circuit.

7. Procedee bazate pe utilizarea HNO_3

În general, cercetarea procedeelor de leșiere cu soluții de HNO_3 este de dată mai recentă decît cea a procedeelor sulfurice și, în consecință, mai puțin descrisă în literatura de specialitate. Aceasta, datorită în primul rînd agresivității ridicate a HNO_3, precum și a oxizilor nitroși rezultați din procesul de descompunere a azotaților de aluminiu.

Cu toate acestea, în decursul ultimului deceniu se constată un interes sporit pentru procedeul azotic în legătură cu posibilitățile de cuplare ale procesului de obținere a Al_2O_3 cu producția de îngrășăminte azotoase, apreciindu-se că prin combinarea celor două tehnologii s-ar putea realiza o ieftinire substanțială a aluminei rezultate [17].

Ca și în cazul procedeelor cu H_2SO_4, una dintre problemele asupra căreia s-a îndreptat atenția cercetătorilor constă în obținerea unui azotat de aluminiu cu un grad de hidratare cît mai mic. Astfel, alături de procedeele care duc la obținerea azotatului neutru

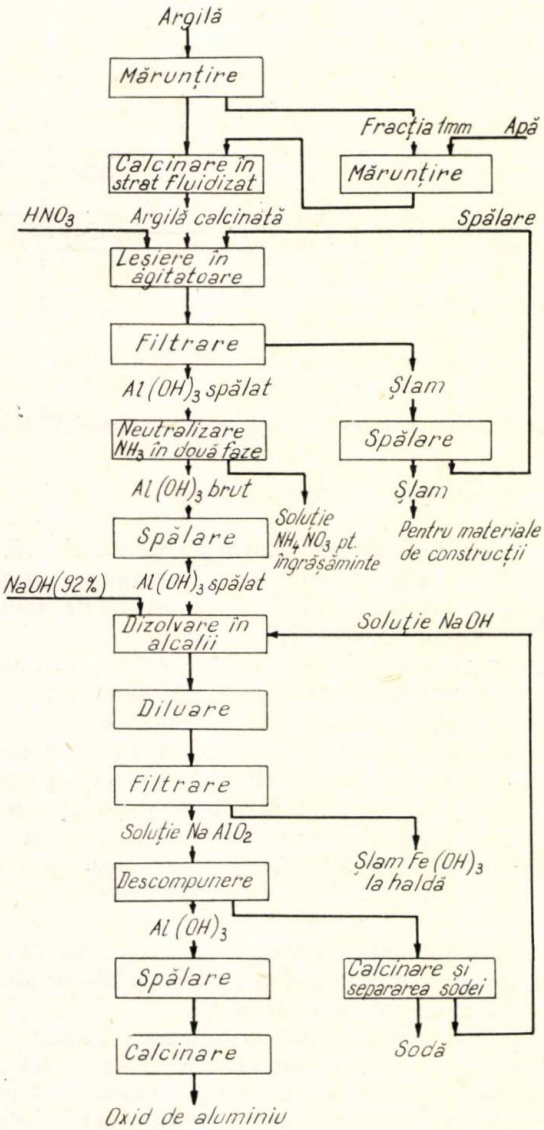


Fig. 6. Schema procedeului complex cu HNO_3.

de aluminiu — $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ [16, 17], au fost puse la punct procedee cu formare de azotați bazici de aluminiu, cu un grad de hidratare mai coborît [5].

a. *Procedeu azotic complex de prelucrare a argilelor* [17]

În U.R.S.S. în cadrul Institutului de Metalurgie, „A. A. Baikov", în colaborare cu Institutul de chimie a R. S. S. Uzbecă, a fost elaborat la scară de laborator și verificat cu rezultate pozitive la scară pilot procedeul complex de valorificare a argilelor prin atac cu HNO_3, concomitent cu obținerea azotatului de amoniu (fig. 6).

Conform procedeului, argilele calcinate se tratează cu acid azotic, obținîndu-se o soluție de azotat de aluminiu, impurificată cu fier, calciu, magneziu, potasiu, sodiu ș.a., și un reziduu silicios, insolubil. Din soluție, prin tratare cu amoniac, se precipită hidroxidul de aluminiu, impurificat cu hidroxid de fier. În vederea purificării de fier, hidroxizii separați se tratează cu o soluție de hidroxid de sodiu; fierul rămîne în reziduul insolubil, iar soluțiile de aluminat trec la faza de descompunere, pentru obținerea hidroxidului de aluminiu, care se calcinează apoi la Al_2O_3. Utilizarea la faza de purificare de fier a soluțiilor de NaOH asigură obținerea din soluțiile de aluminat a unei alumine cu grad de dispersie corespunzător și cu un conținut scăzut de fier.

Soluțiile de azotat de amoniu, obținute după separarea hidroxidului de aluminiu, se pot valorifica sau sub formă de îngrășăminte lichide — amoniacați — sau se pot supune unei evaporări urmate de cristalizare, pentru a se livra sub formă de azotat de amoniu solid.

Șlamul de silice rezultat din proces se folosește drept componentă a șarjei în procesul de fabricație a cimentului Portland, ca mineralizator activ la clincherul de ciment Portland sau ca materie primă în tehnologia de obținere a materialelor de construcție pe bază de silicați, prin procedeul hidrotermal.

Calcinarea argilelor, mărunțite pînă la dimensiunile —3+1 mm, s-a efectuat în strat fluidizat, la temperatura de 820°C, timp de 1,5 ore. Condițiile optime de lucru au fost: concentrația acidului 40% HNO_3; cantitatea de acid 110—125%, față de cea stoichiometrică, necesară formării azotatului de aluminiu; temperatura 100°C; granulația materialului minus 0,5 mm. În condițiile arătate, randamentul de solubilizare era de 86—87% Al_2O_3. Soluțiile rezultate conțineau: 95—105 g/l Al_2O_3; 4,5—5,0 g/l Fe_2O_3; 500—530 g/l $HNO_{3\,tot}$; 120—150 g/l $HNO_{3\,lib.}$

b. *Procedeu cu acid azotic cu insolubilizarea fierului* [5]

Procedeul se bazează pe insolubilitatea fierului în soluții de azotat bazic de aluminiu. În felul acesta, procedeul trebuie condus într-un mod care să asigure formarea azotatului bazic de aluminiu.

Schema fluxului tehnologic este arătată în figura 7.

Materia primă aluminoasă (argila, în procedeul descris), deshidratată în prealabil, este atacată la presiunea de 6 atm cu o cantitate substoichiometrică de HNO_3, față de cea necesară pentru formarea

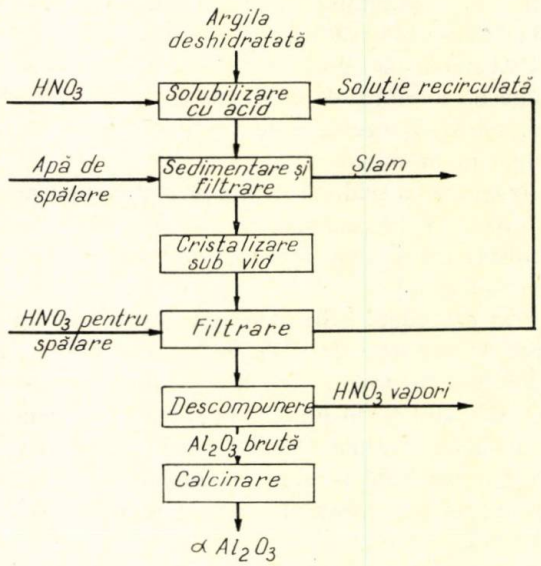


Fig. 7. Schema procedeului cu HNO_3 cu insolubilizarea fierului.

azotatului neutru de aluminiu. În soluția formată, de azotat bazic de aluminiu, fierul este aproape insolubil. Cantitatea mică de fier care eventual, se dizolvă, se precipită în timpul decantării, după care silicea și reziduul de fier se separă prin filtrare. Soluția limpede se concentrează pînă la cristalizarea azotatului de aluminiu monohidrat, rămînînd o soluția-mamă de azotat bazic de aluminiu, care se recirculă la dezagregare. Cristalele se spală cu acid azotic concentrat și apoi se descompun în Al_2O_3, în oxizi nitroși și în vapori de apă, în cuptoare încălzite indirect pînă la temperatura de 500°C. În prezența vaporilor de apă, oxizii nitroși se transformă în vapori de acid azotic. Alumina este calcinată apoi la temperatura de 1 100°C într-un cuptor rotativ, rezultînd α-Al_2O_3.

Pentru a împiedica concentrarea impurităților în leșia-mamă recirculată, periodic se scoate din circuit o cantitate din această leșie și se concentrează, iar azotații se descompun pentru a recupera acidul azotic.

8. Purificarea de fier a soluțiilor de săruri de aluminiu

Una dintre problemele cele mai complexe care intervin în tehnologiile acide constă în necesitatea realizării unei purificări avansate de fier a soluțiilor de săruri de aluminiu, pentru a se putea obține, în final, o alumină de puritate corespunzătoare.

După cum s-a arătat, în cazul procedeelor cu HNO_3 este posibilă aplicarea variantei cu insolubilizarea compușilor fierului [5].

În cadrul procedeelor acide, au mai fost elaborate foarte multe variante tehnologice, bazate pe cristalizarea în vid a sărurilor de aluminiu, recristalizări repetate ș.a. În afara acestora se mai pot menționa următoarele procedee de purificare:

a. *Separarea electrolitică a fierului* (experimentată, în special, pentru procedeul cu H_2SO_4), care se realizează prin electroliza soluțiilor de sulfați impurificate cu fier, în celule de electroliză cu catod mobil din mercur. Fierul se depune pe suprafața mercurului sub forma unor particule fine și se separă apoi prin filtrare, iar soluțiile de sulfați purificate trec în continuare în fluxul tehnologic al procesului respectiv [5, 10].

b. *Eliminarea fierului prin reacție chimică cu compuși de mangan* se bazează pe precipitarea fierului din soluții sub formă de complex fier-mangan. Precipitarea se realizează prin adăugarea în soluție a cantității corespunzătoare de sulfat de mangan și prin ozonizare. Precipitatul se separă prin filtrare. Procedeul este descris pentru cazul soluțiilor de sulfați și de azotați de aluminiu [5, 10, 19].

c. Un procedeu de purificare de fier, aplicabil în cazul tuturor procedeelor acide, îl constituie *extracția fierului cu solvenți organici* [5, 10, 16] care se efectuează în sistemul lichid-lichid, agentul de extracție prin complexare a fierului fiind un compus organic, dizolvat într-un solvent adecvat. După terminarea extracției, soluția organică care conține fierul complexat se regenerează prin tratare cu un acid. Rezultă sarea de fier corespunzătoare, iar soluția pentru extracție se recirculă.

Literatura recomandă numeroși agenți de extracție, printre care se numără eterii și esterii alchilici (de exemplu, eterul izopropilic, esterii organo-fosforici ș.a.).

9. Considerații economice

Producția de alumină fiind o producție de mare tonaj, factorul economic are un rol decisiv în alegerea tehnologiei celei mai adecvate.

Efectuarea unei analize economice comparative asupra procedeelor acide de obținere a Al_2O_3 este dificilă, datorită lipsei unor instalații la scară mare pentru majoritatea procedeelor propuse, ceea ce duce la necesitatea extrapolării unor date obținute în laborator sau pilot pînă la ordinul de mărime al unor producții de sute de mii tone pe an. De asemenea, datele tehnice ale unor articole și ale unor patente nu pot fi luate în considerație fără anumite rezerve, fiind un lucru bine cunoscut faptul că indicii tehnologici, uneori foarte buni, realizați la scară de laborator, se pot reduce considerabil într-o exploatare industrială. Astfel, din practica îndelungată și temeinic cercetată a procedeului Bayer, se știe că extragerea Al_2O_3 din bauxite, care se realizează în laborator cu randamente de peste 90% în faza industrială, nu depășește practic, 80%.

Pornind de la totalitatea datelor cunoscute, într-un amplu articol cu caracter de analiză economică [5], s-a încercat o evaluare a prețului de cost al 1 t Al_2O_3 obținute prin diferite procedee din materii prime nebauxitice. În urma analizei economice efectuate au rezultat prețurile de cost redate în tabela 2.

Tabela 2

PREȚUL DE COST AL 1 t Al_2O_3 OBȚINUTE PRIN DIFERITE PROCEDEE (PENTRU INSTALAȚII CU O CAPACITATE DE 1 000 t/zi)

Procedeul	Preț de cost, (dolari/t)
Procedeul cu HNO_3	58
Procedeul cu H_2SO_3	62
Procedeul cu HCl și cu extracție cu eter izopropilic	63
Procedeul de sinterizare cu var și cu sodă (măcinare umedă)	67
Procedeul de sinterizare cu var și cu sodă (măcinare uscată)	70
Procedeul cu H_2SO_4 și purificare electrolitică de Fe	80
Procedeul cu H_2SO_4 și purificare chimică de Fe	81
Procedeul cu alaun de potasiu	94
Procedeul Bayer	47

Costurile menționate au fost evaluate pentru o producție de 1 000 t/zi Al_2O_3, considerînd că unitățile funcționează timp de 350 de zile pe an. În calculul prețului de cost s-au luat în considerație costurile directe de fabricație (materia primă, utilitățile, manopera, întreținerea, materialele auxiliare), cele indirecte (costuri generale de fabricație, regia etc.) și fixe (impozitele, asigurarea și amortizarea).

Costurile materiilor prime nu au inclus costurile de transport, deoarece nu s-a luat în considerație amplasarea unităților.

10. Concluzii

În conjunctura actuală, cînd valorificarea minereurilor sărace de aluminiu devine una dintre problemele majore ale industriei aluminiului, se impune investigarea sistematică a tuturor căilor posibile de obţinere a Al_2O_3. Cercetările intense care se întreprind în prezent pe plan mondial pe linia elaborării tehnologiilor acide, precum şi existenţa unor materii prime indigene necesare pentru aceste tehnologii justifică efectuarea unor cercetări proprii, pe baza cărora să se poată trage concluzii asupra tehnologiilor celor mai avantajoase pentru condiţiile specifice ale ţării noastre.

Principalele eforturi în elaborarea unor astfel de tehnologii trebuie concentrate spre rezolvarea problemelor de inginerie chimică (construcţii de aparate şi utilaje adecvate mediului corosiv şi necesitatea prelucrării unui tonaj mare de materii prime).

Bibliografie

1. Derdacka, A. În: Przem. Chem., **47**, nr. 10, 1968, p. 593–595.
2. Lainer, A. I. – Proizvodstvo glinozema. Metallurghizdat, Moscova, 1961.
3. Buda, I. V. În': Revista de chimie, **20**, nr. 8, 1969, p. 484–489.
4. * * * Prospect „POLSERVICE". Metodă pentru fabricarea Al_2O_3 cu fabricarea simultană a cimentului Portland. Varşovia, 1969.
5. Peters, F. A., Kirby, R. C. şi Higbie, K. D. În: J. Metals, oct. 1967, p. 26–34.
6. Siebert, R. Scholze, G. şi Ziegenbalg, S. Conferinţa ICSOBA, Budapesta, 1969.
7. * * * Pat. Fr. 1519534, P. F. 1519532.
8. Ponomarev, V. D. şi Suhanova, N. N. În: Izv. V.U.Z. Ţvetnaia Mettallurghia, nr. 1, 1968, p. 51–55.
9. Bretsznajder, S., Pysiak, J. şi Paszek, K. În: Chemia Stosowana, seria A, **10**, nr. 4, 1966, p. 350–364.
10. Sajin, V. S. În: Ţvetniie Metalli, nr. 2, 1969, p. 47–55.
11. * * * Pat. Fr. 1430890, Pat. S.U.A. 3078146.
12. Bigosinski, L. În: Przem. Chem., **47**, nr. 10, 1968, p. 596–597.
13. Scott, T. R. În: J. of Metals, 1962, p. 121–125.
14. * * * Pat. S.U.A. 3185545.
15. Sajin, V. S. şi Zapolski, A. K. În: Ţvetniie Metallî, nr. 3, 1968, p. 46–49.
16. * * * Pat S.U.A. 3240562, Pat. S.U.A. 3366526.
17. Kitler, I. N., Ismatov, H. R., Lainer, I. A., Kariazina, I. N., Nabiev, S. M. şi Mukimov, D. S. Metallurghia Ţvetnih i Redkih Metallov, Moscova, 1967, p. 181–187.
18. * * * În: Sulphur, nr. 45, 1963, p. 21–30.
19. Macarova, V. S., Cijikov, D. M. şi Lainer, I. A. Culegerea „Cercetări privind metalurgia metalelor neferoase şi rare", Moscova, Nauka, 1969, p. 200–205.

RECENZII

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Blei, Teil C3 (Manualul lui Gmelin de chimie anorganică, Plumbul, partea C3), ediţia a 8-a, complet prelucrată, Verlag Chemie GMBH Weinheim/Bergstr., 1970, XXXII + 406 p. (de la 807 1 212), format 250× 160 mm.

În a 8-a ediţie a manualului – mai corect a enciclopediei – lui Gmelin a apărut recent unul din volumele rezervate elementului plumb, respectiv combinaţiilor plumbului cu un alt element.

Mergînd pe linia de sistematizare adoptată pe ansamblul manualului, în prezentul volum sînt cuprinse combinaţiile plumbului cu elementele cu numerele 15–31 din sistemul lui Gmelin al elementelor, adică: Si, P, As, Sb, Bi, Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba şi Ra.

Materialul din cadrul fiecărui capitol este aranjat, pe cît posibil, pe sisteme. Astfel, de exemplu, primul capitol: „Plumbul şi siliciul" începe practic, cu sistemul $PbO - SiO_2$, respectiv cu topituri de $PbO - SiO_2$, sticle de $PbO - SiO_2$, pentru a se dezvolta apoi silicaţii de plumb cristalizaţi. În final, sînt descrise sisteme ternare, ca de exemplu Pb – Si – S, $PbSO_4$, $PbO - SiO_2$, $PbO - SiO_2 - B_2O_3$. În mod similar, în capitolul următor, „Plumbul şi fosforul", după indicarea diferiţilor fosfuri, hipofosfiţi, fosfiţi şi hipofosfaţi de plumb, sînt dezvoltate mult sistemele $PbO - P_2O_5$ şi $PbO - P_2O_5 - H_2O$, respectiv diferitele tipuri de fosfaţi de plumb(II). Numai un scurt subcapitol se referă la fosfaţii de plumb (IV). Tot în acest capitol sînt cuprinşi şi compuşii de plumb-fosfor-azot, plumb-fosfor-halogen, plumb-fosfor-sulf etc.

În capitolele următoare „Plumbul şi arsenul" s-a pus un accent mai mare, decît în capitolele precedente, pe sistemul Pb – As şi aliajele de plumb-arsen. Dintre compuşii arsenului cu plumbul, sînt reţinute, în special, cele din sistemul $PbO - As_2O_5$ (– H_2O), adică arsenaţii (V) de plumb (II). Din capitolul „Plumbul şi antimoniul" chiar jumătate este rezervat sistemului Pb – Sb, iar restul sistemelor Pb – Sb – O, Pb – Sb – S, Pb – Sb – Se, Pb – Sb – Te etc. În mod similar, din capitolul „Plumbul şi bismutul", mai mult de jumătate se referă la sistemul Pb – Bi, iar restul la sistemele: Pb – Bi – O, Pb – Bi – F, (Cl, Br), Pb – Bi – S, (Se, Te), Pb – Bi – Sb etc.

Dintre capitolele următoare, care se referă la plumbul şi litiul, respectiv sodiul, potasiul, amoniul, rubidiul şi cesiul, mai importante şi mai dezvoltate sînt capitolele: „Plumbul şi sodiul" şi „Plumbul şi potasiul" ţinînd seama că se cunosc, în afara sistemului Pb – Na, respectiv Pb – K, şi a unor aliaje multicomponente, un număr mare de sisteme binare, ternare şi chiar cuaternare care conţin compuşi ai acestor metale alcaline.

În finalul volumului sînt prezentate capitolele referitoare la „Plumbul şi magneziul," „Plumbul şi calciul", „Plumbul şi stronţiul", „Plumbul şi bariul" şi „Plumbul şi radiul". Cum este de aşteptat în capitolele respective s-a pus mai mult accent pe sistemul Pb – Mg şi aliajele multicomponente cu Pb şi Mg, pe sistemul Pb – Ca şi aliajele multicomponente cu Pb şi Ca, şi pe sistemul Pb – Ba şi aliajele multicomponente cu Pb şi Ba. Comun tuturor volumelor din enciclopedie, şi prezentul volum este completat de o extrem de completă bibliografie adusă la zi (1968 şi chiar începutul anului 1969), o tablă de materie suplimentară în limba engleză şi traducerea, în aceeaşi limbă a titlurilor din text.

H. FIEDLER: **Chemisches Rechnen (Calcule chimice),** ed. a 7-a, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1970, 367 p. format 230× 165 mm.

Cartea „Calculele chimice" scrisă de Hellmut Fiedler reprezintă un bun raport pentru cei care, prin studiu individual caută să-şi completeze golurile de cunoştinţe, mai ales aplicative. Însăşi apariţia unei a 7-a ediţie reflectă utilitatea unei asemenea lucrări. De altfel şi la noi în ţară numeroşi tehnicieni şi studenţi au avut ocazia să aprecieze lucrarea menţionată întrucît din iniţiativa Editurii tehnice a fost editată în 1958 o traducere în limba română după ediţia a doua a cărţii „Calcule chimice".

Ca şi ediţiile anterioare, în carte sînt exemplificate, prin probleme rezolvate, cele mai importante şi uzuale capitole ale chimiei. Astfel, după o introducere utilă pentru reîmprospătarea cunoştinţelor de matematică elementară necesare rezolvării problemelor (regula de doi simplă şi regula de trei simplă; calculul procentual; proporţiile; calculul ariilor: greutate, masă, volum; densitate, calculul cu logaritmi; rigla de calcul) autorul prezintă aproape 400 de probleme din următoarele domenii: calculul amestecurilor, introducere în stoichiometrie, determinarea coeficienţilor la reacţiile chimice; calcularea formulei empirice; calculul procentual şi gravimetric al formulelor chimice; reacţia chimică; calcularea rezultatelor analizei în raport cu substanţa uscată; transformarea prin calcul a %-mol în %-mase, şi invers; volumetrie; calcule cu gaze; analiza gazelor. Fiecare din aceste capitole cuprinde, pe scurt, o parte teoretică, introductivă în temă, după care urmează exemplificările. Acestea din urmă au rezolvările explicate; calculul rezultatelor este efectuat atît direct, cît şi pe cale logaritmică.

În continuare, cartea cuprinde cîteva capitole referitoare la noţiuni elementare de chimie: determinarea masei echivalente şi a masei atomice; calcule în chimia fizică (viscozitate, calculul cu mărimi electrice, calculul *p*H-ului, puterea calorică), fără exemplificări calculate.

În final autorul propune pentru studiu individual 218 probleme referitoare la capitolele menţionate.

Pentru ajutorare sînt date şi o serie de tabele utile, ca: tabela de mase atomice, tabela de mase moleculare ale celor mai importante combinaţii, tabela de densitate şi concentraţii ale unor soluţii apoase, tabela de logaritmi.

Prin sistematizarea şi modul simplu şi clar de prezentare cartea „Chemisches Rechnen" este accesibilă şi utilă unui număr mare de cititori cu pregătire medie.

△ △ △

F. Daneş

ECHILIBRE DE SCHIMB IONIC PE ZEOLIŢI

A. Importanţa ştiinţifică şi tehnică şi particularităţile zeoliţilor ca schimbători de ioni

Ca aluminosilicaţi cu o reţea bine dezvoltată de goluri interne, zeoliţii manifestă proprietăţi de schimb ionic. Înlocuirea cationilor din zeoliţi cu alţi cationi se face nu numai pentru a varia proprietăţile lor (modificarea izotermelor de sorbţie, a activităţii catalitice, a rezistenţei termice etc. [1]), ci şi pentru a separa între ei componenţii cationici ai unei soluţii de electroliţi. Astfel, zeoliţii se încadrează printre ioniţii solizi, iar schimbul ionic cu utilizarea zeoliţilor este o variantă a operaţiei unitare de schimb ionic.

Aplicaţiile zeoliţilor ca schimbători de cationi sînt variate: separări între ioni sau între ioni şi neelectroliţi, îndepărtarea ionilor aflaţi în urme.

Zeoliţii prezintă avantaje faţă de alţi ioniţi. De exemplu, faţă de ceilalţi ioniţi minerali, zeoliţii au capacităţi şi viteze de schimb mult mai mari, ca şi stabilităţi mai mari ale reţelei, iar faţă de ioniţii standard — răşini —, zeoliţii sînt mult mai selectivi, prezentînd chiar fenomene de sitare ionică şi rezistînd mult mai bine la acţiunea soluţiilor fierbinţi sau radioactive.

Totuşi zeoliţii sînt încă puţin aplicaţi ca ioniţi în practica tehnologică sau analitică. Motivele acestei situaţii sînt conjuncturale: preţul zeoliţilor este astăzi de trei ori mai ridicat decît al ioniţilor răşini, zeoliţii fabricaţi pe scară largă (tipurile A, X şi Y) sînt stabili doar în soluţii alcaline sau neutre, iar proprietăţile de schimb ionic ale zeoliţilor sînt încă puţin cunoscute. De aceea, este de aşteptat ca simplificarea metodelor de sinteză, obţinerea unor tipuri de zeoliţi rezistente la acţiunea acizilor (dintre care mordenitul şi erionitul sintetic se obţin deja semiindustrial) şi începerea exploatării zăcămintelor de zeoliţi naturali (au fost deja prospectate depozite masive şi situate superficial de zeoliţi relativ puri [2, 3]) să ducă la schimbări radicale în acest domeniu.

Schimbul ionic pe zeoliţi este studiat şi de cercetarea fundamentală, vizîndu-se unul dintre următoarele două obiective:

1. Descoperirea prin utilizarea zeoliţilor a unor legi generale ale schimbului ionic. Spre deosebire de ioniţii standard, zeoliţii au pori mici (2,2—8 Å, deci de ordinul de mărime al majorităţii ionilor importanţi), de dimensiuni egale şi constante, deoarece cristalinitatea zeoliţilor împiedică dilatarea porilor sub influenţa variaţiei compoziţiei fazei externe. Aceste proprietăţi permit studiul influenţei dimensiunilor ionilor şi porilor asupra afinităţii ion-ionit, studiu îngreuiat la ioniţii-standard de variaţia dimensiunilor acestora în timpul schimbului. De asemenea, sorbţia electrolitului pe ionit fiind foarte mică în cazul zeoliţilor, se înlătură dificultăţile de studiu ale schimbului ionic din soluţii concentrate.

Conţinutul de apă al zeoliţilor variază puţin cu forma ionică; această variaţie este liniară la zeoliţii în forme ionice mixte [4], iar gonflarea volumetrică aferentă este neglijabilă. Aceasta permite eliminarea factorilor „conţinut de apă variabil" şi „volum variabil", care complică adesea simţitor studierea selectivităţii, a termodinamicii şi a cineticii schimbului ionic pe ioniţi-standard.

În fine, marea rezistenţă a zeoliţilor la temperaturi înalte sau la solvenţi organici permite extinderea studierii fenomenelor de schimb ionic la noi sisteme, de exemplu la solvenţi agresivi pentru ioniţi obişnuiţi sau la topituri saline [5].

2. Studiul particularităţilor schimbului ionic pe zeoliţi. Printre acestea se pot cita:

— proprietăţi de sitare ionică analoge celor de sitare moleculară;

— variaţii foarte mari (de sute şi mii de ori) ale selectivităţii cu compoziţia ionitului;

— posibilitatea „schimbului izomorf" la care o dată cu contraionii se schimbă şi compoziţia carcasei zeolitului, prin reacţii de tipul:

$$Si^{4+}_{mz} + Na^{+}_{z} + Ca^{2+}_{aq} + AlO^{-}_{2aq} + 2OH^{-}_{aq} \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows SiO^{2-}_{3aq} + Na^{+}_{aq} + Ca^{2+}_{z} + Al^{3+}_{mz} + H_2O, \quad (I)$$

unde indicii *aq*, *z* şi *mz* se referă la faza externă, la cationii mobili din zeolit şi, respectiv, la matricea zeolitului;

— macroeterogenitatea fazei ionit, ducînd la fenomene de histerezis şi la cinetici de avansare ale unui front $q(\rho)$ vertical (unde q este concentraţia în ionit, iar ρ distanţa de la centrul granulei).

— variaţii nemonotone şi deosebit de ample ale coeficientului de difuzie cu compoziţia ionică [4];

— fenomene de relaxare structurală a valorilor de echilibru ale compoziţiei ionitului, ducînd la abateri foarte mari de la ecuaţiile „clasice" ale cineticii interne difuzionale, în domeniul gradelor mari de schimb [6].

B. Forma ionică a zeoliţilor şi metodele de schimb ionic

Zeoliţii se pot prezenta în forme mono- sau poliionice. La aprecierea formei ionice se ţine seama, în cazul zeoliţilor, doar de ionii ce pot fi efectiv schim-

baţi. Astfel, Al (III), prezent în toţi zeoliţii, nu este considerat ca făcînd parte din masa ionică, deoarece face parte din matrice şi nu este deplasabil decît în reacţii de tip I, ce au loc doar în condiţii speciale de temperatură, de presiune şi de mediu [7]. De asemenea, unii ioni — Ca(II), Na(I), Al(III), Fe(III) — înglobaţi în zeolit în poziţii inaccesibile schimbului nu se iau în considerare la stabilirea capacităţii sau a compoziţiei ionice.

Zeoliţii naturali conţin ionii de Na(I), K(I), Ca(II), Sr(II) şi Ba(II). Zeoliţii sînt, de obicei, bi- sau triionici şi au o compoziţie variabilă de la un zăcămînt la altul. În cei mai mulţi predomină Na(I) şi Ca(II), şi anume în raportul 2:1 în vali (4:1 în ioni-gram).

La speciile de zeolit cu compoziţie variabilă a matricei se observă un paralelism între modulul de siliciu (raportul dintre numerele de atomi de siliciu şi aluminiu din matrice) şi raportul Na:Ca, fenomen explicat prin substituţiile izomorfe de tip I.

Zeoliţii sintetici au forma Na(I) şi uneori K(I), deoarece metodele de preparare din geluri ale zeoliţilor — cele mai utilizate azi — necesită un mediu alcalin de reacţie. Dacă zeoliţii se obţin prin modificarea altor minerale (tratarea la 500—600°C a argilelor sau a feldspatoizilor cu reactivi alcalini), ei conţin şi ionii alumino-silicatului iniţial, alături de Na(I) sau de K(I) din reactivul de transformare.

Pentru cele mai multe aplicaţii este nevoie ca zeolitul să fie adus într-o formă monoionică, ceea ce se realizează printr-o operaţie preliminară de schimb ionic, faza apoasă conţinînd un exces din ionul respectiv sau venind în contact repetat cu zeolitul.

Schimbul ionic pe zeoliţi utilizează, de obicei, produse sintetice, ele fiind mai pure şi mai omogene decît cele naturale (acestea din urmă pentru studiile de schimb ionic prezintă interes doar din punctul de vedere al cineticii, în măsura în care este vorba de monocristale de zeolit natural de dimensiuni de ordinul a 1 mm sau mai mari [8]). Din punctul de vedere al formei de prezentare a zeolitului, există următoarele posibilităţi: zeolit pulverulent (cu un spectru granulometric larg), granule de zeolit formate cu liant şi granule formate fără liant de formă, în general, cilindrică, cu diametrul egal cu înălţimea.

Procedeele de schimb ionic folosite sînt variate, fiind utilizabile atît procedeele statice (contactare) a unor cantităţi de zeolit cu soluţia introdusă de la început în spaţiul de reacţie, cît şi cele dinamice, în coloane cu strat fix sau mobil. Nu s-au utilizat încă pentru zeoliţi schimbul ionic în strat fluidizat şi cel în strat fix subţire.

Între procedeele şi formele de prezentare ale zeolitului există incompatibilităţi de care trebuie să se ţină seama: pulberea nu poate fi utilizată în procedeele dinamice (colmatarea coloanelor), iar granulele fără liant, care sînt deosebit de fragile, pot fi utilizate doar în strate fixe scurte şi la debite mici de lichid, sau în procedee statice cu agitare foarte lentă.

Alegerea procedeului de schimb şi a formei zeolitului depinde de tipul cercetării. Astfel, pentru determinarea caracteristicilor de echilibru se poate folosi doar zeolitul pur, granulele cu liant fiind excluse. Studiul fundamental al cineticii va folosi pulbere sortată, căci granulele de zeolit, chiar fără liant, au o porozitate secundară importantă, iar pulberea nesortată are, de obicei, un spectru granulometric prea larg. Sortarea pulberii zeolitice este deosebit de dificilă, din cauza dimensiunii reduse a microcristalelor; de aceea s-au pus la punct metode de determinare a caracteristicilor difuzionale interne sau externe, cu folosirea directă a pulberii nesortate cu un spectru granulometric larg [4, 9]. Se studiază desigur şi cinetica schimbului pe granule de zeoliţi, pentru determinarea parametrilor macrocinetici necesari proiectării proceselor industriale de schimb ionic.

Metoda cea mai adecvată pentru determinarea caracteristicilor de echilibru şi cinetice este metoda statică cu agitare; pentru echilibre ce se stabilesc foarte lent sau au loc la temperaturi înalte se utilizează uneori metode statice fără agitare. Schimbul în coloană cu strat fix permite determinarea caracteristicilor de echilibru, dar serveşte, în special, la studiul separării sau la stabilirea dinamicii procesului. Pentru modelarea proceselor industriale se utilizează coloane cu strat fix sau mobil de zeolit.

C. Capacitatea de schimb ionic a zeoliţilor

Noţiunea de capacitate a unui ionit pentru un ion semnifică aici cantitatea *maximă* din ionul dat ce poate fi reţinută de unitatea de masă a ionitului, ceea ce corespunde deci echilibrului între ionit şi o soluţie ce nu conţine alţi contraioni decît cel pentru care este definită capacitatea.

Astfel definită, capacitatea Q_A a unui ionit pentru un ion A este diferită de concentraţia în ionit, q_A, a aceluiaşi ion, ultima mărime putînd corespunde unei soluţii ce conţine şi alţi contraioni decît A şi fiind, în general, mai mică decît capacitatea:

$$Q_A = (q_A)_{\max} = \lim_{x_A \to 1} q_A \qquad (1)$$

unde x_A este fracţia molară a lui A în soluţie (raportul dintre cantitatea de A şi cantitatea totală de contraioni, ambele în vali).

Atît Q_A, cît şi q_A se măsoară în mvali A pe gram ionit uscat, într-o formă ionică standard, care pentru zeoliţi este forma Na.

Pentru soluţii concentrate, se impune corectarea capacităţii determinate experimental, ca fiind mai mare decît cea reală, fie datorită adsorbţiei de electrolit, fie din cauza micşorării valenţei efective a contraionului (de exemplu Cu(II) se reţine din soluţii mai concentrate ca $CuCl^+$, iar Fe(III), ca $Fe(OH)^{2+}$ [10]).

Capacitatea astfel corectată depinde la ioniţii-standard, în majoritatea cazurilor, numai de natura ionitului şi nu este influenţată de modificarea temperaturii, a concentraţiei soluţiei, a naturii solventului sau a contraionului. În acest caz, capacitatea Q_i pentru un ion i este egală cu capacitatea „chimică", Q^0, a ionitului, determinată prin dozarea grupelor sale funcţionale.

Pentru zeoliţi însă situaţia este diferită: Q_i variază de la un ion la altul ($Q_A \neq Q_B \neq Q_C$ etc.), rămînînd, de obicei, mai mică decît Q°. Cauzele acestei situaţii sînt multiple şi anume:

1. Ionii de dimensiuni mai mari decît cele ale canalelor zeolitului nu pot pătrunde în zeolit, saturînd numai suprafața granulelor. Variația capacității de schimb cu diametrul ionic d_p este redată în figura 1, care arată cum, printr-un efect de sitare geometrică, ionii cu $d_p > d_l$ au o capacitate foarte mică, egală cu capacitatea superficială Q^s. Astfel, pentru $N(C_2H_5)_4^+$ pe zeolit tip A s-a găsit pentru granule de 1,5 μ o capacitate Q de 0,007 mval/g [4]. În acest caz d_l este diametrul liber de trecere, care diferă de diametrul geometric al canalului d_g, fiind mai mare decît acesta, datorită faptului că atomii și ionii nu sînt absolut rigizi, cu o mărime $\delta d = 0{,}2 \div 0{,}4$ Å.

2. Ionii care din motive energetice difuzează lent în zeolit au capacități de schimb mai mici decît Q^0 și care variază nu numai cu natura ionului, ci și cu temperatura și cu dimensiunile granulei. Capacitatea acestor ioni nu depinde însă de concentrația soluției, ceea ce dovedește că reducerea capacității este datorată tocmai difuziei foarte lente a ionilor în zeolit. Din cauza naturii difuzionale a scăderii capacității, valorile acesteia nu sînt reproductibile, ci depind și de istoria probei de zeolit, de durata determinării etc.

Astfel, pentru Mg(II) pe zeolit *A* s-au găsit valori Q de 47% din Q° [4] sau 44% din Q° [11].

3. Ionii din cavitățile zeolitului cu volum prea mare față de spațiul disponibil nu pot să-l satureze în întregime. Efectul acesta este prevăzut în [12] pentru saturarea zeolitului *X* cu ioni de tetraalchilamoniu. Într-adevăr, pentru $N(CH_3)_4^+$ pe zeolit *X* s-a găsit $Q = 0{,}23\ Q^0$ [13].

4. Unele rețele zeolitice sînt nestabile cînd concentrația unui anumit ion depășește o valoare limită. De exemplu, zeolitul *A* se descompune dacă $q_{Fe(III)} \geqslant 0{,}2\ Q^0$ [14] sau dacă $q_{Ba(II)} \geqslant 0{,}87\ Q^0$ [15]. Pentru toți zeoliții cu modul de aluminiu mai mic decît 3, forma H^+ pură nu este stabilă [5].

D. Izoterme ale schimbului ionic pe zeoliți

Fie *A* ionul a cărui concentrație în ionit, q_A, crește în timpul procesului de schimb și *B* ionul a cărui concentrație în ionit, q_B, scade în timpul schimbului ionic. Notînd cu c_i concentrația ionilor în faza externă, cu a_i — activitățile lor în faza externă și cu a_i' — activitățile ionilor în ionit *, izotermele de schimb ionic pot fi descrise prin următoarele dependențe între mărimi de echilibru: $q_A(c_A)$, $S(q_A)$, $K_c(q_A)$, $K'(q_A)$, unde *S* este selectivitatea, K_c este coeficientul (concentrațional) de echilibru, iar K' este constanta aparentă de echilibru, definite prin relațiile:

$$S = \frac{q_A \cdot c_B}{q_B \cdot c_A}\ ;\quad K_C = \left(\frac{q_A}{c_A}\right)^{\frac{1}{z_A}} \cdot \left(\frac{q_B}{c_B}\right)^{-\frac{1}{z_B}}\ ;$$
$$K' = \left(\frac{q_A}{a_A}\right)^{\frac{1}{z_A}} \cdot \left(\frac{q_B}{a_B}\right)^{-\frac{1}{z_B}}, \qquad (2)$$

în care:
z_i este valența ionului *i*. În locul concentrațiilor c_i și q_i se folosesc uneori fracțiile molare x_i și y_i în faza externă, respectiv în ionit (x_i și y_i se definesc prin raportarea concentrației ci, respectiv g_i, la suma concentrațiilor de același semn, concentrațiile fiind exprimate în mval/ml, respectiv mval/g.

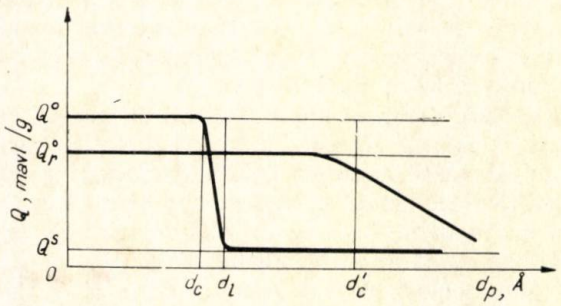


Fig. 1. Dependența capacității de schimb ionic Q de diametrul d_q al ionului, pentru zeoliți și ioniți-rășini:
d_c — diametrul geometric al canalului din zeolit;
d_l — diametrul liber al canalului din zeolit;
d_c' — diametrul geometric mediu al canalului în ioniții rășini;
Q^0 — adevărata capacitate de schimb (chimică) pentru zeoliți;
Q_r^0 — adevărata capacitate de schimb (chimică) pentru ioniți rășini;
Q^s — capacitatea superficială de schimb.

Atît *S* cît și K_c, se calculează direct din măsurătorile de concentrație la echilibru, pe cînd calcularea lui K' implică cunoașterea coeficienților de activitate în soluții mixte de electroliți. Toate trei mărimile depind de natura ionitului, a contraionilor, a coionului și a solventului, de concentrația totală a soluției c_0, de temperatură și de raportul dintre concentrațiile celor doi ioni. Spre deosebire de ele, constanta (adevărată, termodinamică) de echilibru a schimbului ionic, *K*, definită prin relația:

$$K = \left(\frac{a_A'}{a_A}\right)^{\frac{1}{z_A}} \cdot \left(\frac{a_B'}{a_B}\right)^{-\frac{1}{z_B}} \qquad (3)$$

nu depinde de proporția în care se află cei doi ioni, fiind o caracteristică globală a schimbului ionic, spre deosebire de *S*, K_c și K' care variază cu y_i și sînt deci caracteristici locale ale schimbului.

Din valoarea *K* (sau în ceea ce privește ΔH prin măsurători calorimetrice) se determină caracteristicile calorice globale ale schimbului ionic:

$$\Delta G = -RT \ln K;\quad \Delta H = RT^2 \frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T};$$
$$\Delta S = R \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(T \ln K), \qquad (4)$$

iar din izoterme se pot calcula coeficienții de activitate γ_A și γ_B ai celor doi ioni în faza ionit, acești coeficienți fiind caracteristici locali ale schimbului, deci depinzînd de concentrațiile celor doi ioni în ionit.

1. *Selectivitatea schimbului ionic pe zeoliți*

Echilibrele de schimb ionic pe zeoliți sînt, de obicei, puțin influențate de temperatură [16], ceea ce echivalează cu efecte termice mici ale reacției de

* Stări standard: ioni în soluție—soluție infinit diluată; ioni în faza ionit: forma ionică pură respectivă.

schimb, anume 0,2—0,4 kcal [13]. Uneori apar totuși valori mai mari; de exemplu, pentru schimbul NaA + + Mg^{2+} s-a găsit $\Delta H = 2{,}1$ kcal [4], deci un efect termic comparabil cu cel al schimbului pe cationiți sulfonici (1,5 kcal după [17]).

Valorile entalpiei libere ΔG sînt, în general, mai mari în valoare absolută pentru zeoliți decît pentru ioniții-standard, corespunzînd unor valori ale constantelor termodinamice de echilibru pe zeolit *A* de 2—5 ori mai mari decît pe zeolit *X* și de 10—100 de ori mai mari decît pe ioniți organici [15].

Mărimea selectivității, ca și ordinea ei (scala de selectivitate) diferă foarte mult de la un zeolit la altul, fiind greu de apreciat în prealabil. Se poate însă afirma că ea depinde în special de următorii factori: dimensiunea porilor zeolitului, rigiditatea matricei acestuia, dimensiunile, raza și polarizabilitatea contraionilor [16].

Corelarea cu proprietățile ionilor este dificilă. De exemplu, variația selectivității cu raza ionică nu este monotonă; selectivitatea crește o dată cu creșterea razei cristaline a ionului pînă la un maxim, iar apoi scade. Pentru zeolit *A*, acest maxim este atins în seria metalelor alcaline la Na, iar în seria metalelor alcalino-teroase la Ca, în timp ce pentru zeolit *X* maximele se deplasează la *K*, respectiv la Ba [15]. De regulă, maximul se deplasează spre numere de ordine mai mari, o dată cu creșterea dimensiunilor canalelor zeolitului.

Influența sarcinii cationilor asupra selectivității diferă, de asemenea, cu natura zeolitului: selectivitatea este maximă pentru cationi de o valență cu atît mai mare cu cît zeolitul are canale mai mari și o structură mai puțin rigidă. Astfel, pe analcim ($d_c = 3$ Å), se sorb cel mai bine metalele monovalente, pe zeolit *A* ($d_c = 5$ Å, ca și la majoritatea zeoliților) — metalele bivalente, urmate de cele monovalente, iar pe zeolit *X* și *Y* (pori de 9 Å) — metalele bivalente, urmate de cele trivalente, în timp ce pentru ioniți organici ($d_c = 15 \div 30$ Å), ionii trivalenți sînt cei mai bine sorbiți. Explicația acestor efecte de valență constă în rigiditatea matricei purtătoare de sarcini negative, care nu se pot apropia suficient de ionii polivalenți pentru a-i neutraliza, astfel încît în zeoliți apar intense cîmpuri electrostatice locale, ceea ce influențează negativ selectivitatea pentru ioni de valență mare.

Selectivitatea depinde și de structura electronică a cationilor. Astfel, la rază și la sarcină egală, cationii din grupele secundare — fiind mai polarizabili — se adsorb mai bine pe zeoliți decît cei din grupele principale [4]. În cazul ioniților-rășini, acest fenomen de corelare a selectivității cu polarizabilitatea a fost constatat doar pentru schimbul de anioni, dar nu pentru cel de cationi.

Afinitatea pentru H^+ este foarte mare la toți zeoliții (aceștia fiind cationiți foarte slab bazici [18]) și crește în ordinea zeolit *A* — zeolit *X* — erionit [19]. Această selectivitate nu poate fi însă folosită pentru dezacidifierea soluțiilor, deoarece la $p\mathrm{H} < 5$ (ca și, de altfel, la $p\mathrm{H} > 13$) majoritatea zeoliților se descompun. Excepție fac zeoliții cu mult siliciu, cum este mordenitul, a căror sinteză este plasată actualmente în centrul chimiei zeoliților.

Selectivitatea schimbului ionic pe zeoliți depinde și de concentrația globală c_0 a soluției externe. Această dependență este cu atît mai pronunțată cu cît c_0, z_A și z_B sînt mai mari [15].

Selectivitatea depinde și de natura solventului din faza externă [20], dar în măsură mult mai mică la zeoliți decît la ioniții rășini.

2. *Variația selectivității cu compoziția ionică a zeolitului*

Constantele de echilibru K_c și K', selectivitatea și coeficienții de activitate în ionit depind de compoziția ionică a zeolitului într-o măsură mult mai mare decît la cationiții rășini: o dată cu variația lui *y* de la 0 la 1, K_c poate varia în zeoliți cu pînă la 3 ordine de mărime. Acest efect apare mai ales în cazul zeoliților cu pori mici (chabazit, mordenit, zeolit *A*) [11], fiind mai puțin pronunțat la zeoliții cu pori mari, cum este zeolitul *X*, care și din acest punct de vedere apare ca o treaptă de trecere între zeoliți și ioniții-rășini cu mult reticulant.

Afinitatea zeolitului pentru un ion crește, de obicei, o dată cu scăderea fracției molare *y* a acestui ion în zeolit, ca în figura 2 a, curba 2, ceea ce echivalează cu izoterma *y* (*x*), de tip asimetric, din figura 2 *b*, curba 2. Prin aceasta zeoliții se deosebesc net de ioniții-standard, care prezintă, de regulă, izoterme simetrice, afinitatea ultimilor ioniți depinzînd în mică măsură de compoziție (fig. 2 *a* și 2 *b*, curbele 1). Unii zeoliți, mai ales cei cu pori mici (care de aceea sînt înlocuiți în cromatografie pe cît posibil cu zeolit *X*, unde asemenea efecte nu apar [11]), prezintă o asimetrie atît de pronunțată, încît se ajunge chiar la inversarea selectivității: la o anumită valoare *y*, constanta de echilibru scade sub 1 (fig. 2 *a*, curba 3), iar izoterma de schimb întretaie diagonala $y = x$, (fig. 2 *b*, curba 3). Inversiunile de selectivitate au drept consecință faptul că nu se poate stabili pentru zeolitul respectiv o scală de selectivitate unică, valabilă pentru orice valoare *y* între 0 și 1.

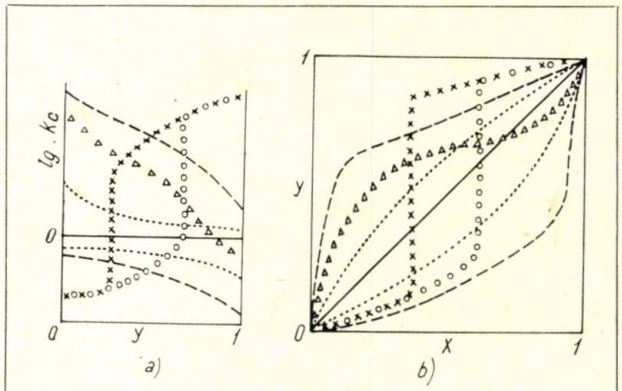


Fig. 2. Echilibre de schimb ionic pe zeoliți:

a—dependența coeficientului concentrațional de echilibru, K_c, de fracția molară *y* a unui ion în zeolit.
b—izoterme de schimb ioni: *y* în funcție de *x* (fracția molară a ionului respectiv în soluție).

1 · · · · · ioniți rășini;
2 — — — zeoliți, cazul obișnuit;
3 Δ Δ Δ zeoliți, inversări de selectivitate;
4 o o o zeoliți, modificare de rețea. Curba de saturare;
5 × × × zeoliți, modificare de rețea. Curba de eluare.

În anumite cazuri (rețele zeolitice foarte rigide și cu pori mici), schimbul ionic provoacă modificarea rețelei zeolitului. În acest caz curbele de echilibru prezintă histerezis — constanta de echilibru diferă după cum ionul A este înlocuit cu B sau invers — iar afinitatea variază cu compoziția ionică în mod contrar celui de la zeoliții obișnuiți (curbele 4 și 5 din figurile 2 *a* și 2 *b*), și anume afinitatea pentru un ion crește cînd crește concentrația lui, făcînd salturi brusce la o anumită valoare y. Așa se comportă, de exemplu, analcimul, care prezintă trei forme cristaline (analcim, leucit, pollucit), după cum este saturat cu Na(I), cu K(I) sau cu Cs(I) [21].

Cauza variației cu y a constantelor de echilibru K_c și K' rezidă în modificarea puternică a coeficienților de activitate în zeolit, γ_i, cu compoziția ionică. În principiu, valorile γ_i pot fi calculate pornind de la reprezentări structural-energetice [29], dar acest calcul este dificil la zeoliți, deoarece în afara interacțiunilor coulombiene apar intense polarizări, interacțiuni de dispersie repulsive, variații ale gradului de hidratare etc. Ponderea acestor interacțiuni variază foarte mult cu compoziția ionică a zeolitului și, ca urmare, zeoliții se manifestă ca ioniți polifuncționali [23], de unde frecvența mare a izotermelor asimetrice de schimb ionic. În unele cazuri, dependența $K_c(y)$ este explicată prin prezența în zeolit a două tipuri de poziții ale cationilor (sau chiar trei poziții, pentru zeolit X), fiecare poziție fiind caracterizată prin propria sa valoare K [13, 16]. Alteori, se pleacă pentru analizarea variației $K_c(y)$ de la teoria lui K i e l l a n d [21], după care zeolitul se comportă ca o soluție solidă regulară, ceea ce duce pentru ioni de aceeași valență la dependența:

$$\lg K' = A_1 - A_2 y, \tag{5}$$

iar pentru schimbul dintre ioni monovalenți și bivalenți:

$$\lg K' = A_3 - \frac{A_4 \cdot y}{2 - y} \tag{6}$$

în care $A_1 \div A_4$ sînt constante, iar y este fracția molară a ionului bivalent în zeolit. Aceste două relații au fost verificate experimental, de exemplu pe zeolit A pentru schimburile Na^+/K^+, Na^+/Cs^+, Na^+/Ca^{2+} [11, 15]. Ele comportă însă și anumite excepții, de exemplu la schimburile Na^+/Li^+, K^+/Li^+ și NH_4^+/Li^+ pe zeolit A [15] se găsește o valoare maximă K la $y_{Li} = 0{,}3 \div 0{,}4$, probabil din cauza unor rearanjări ionice.

E. Fenomene ce însoțesc schimbul ionic pe zeoliți

Schimbul ionic pe zeoliți este adesea complicat de existența unor fenomene ce decurg în paralel sau ca urmare a lui:

a) distrugeri sau modificări ale rețelei cristaline, prin modificarea compoziției ionice a zeolitului sub influența unor substanțe din faza externă (acizi, SiO_2 coloid) sau prin substituiri izomorfe Si — Al;

b) depuneri de hidroxizi metalici sau de săruri bazice pe suprafața cristalului de zeolit;

c) variația conținutului de apă al zeolitului. De exemplu, umiditatea zeolitului A uscat la aer este [13]: 19,3% — NaA; 21% — CaA; 20,5% — SrA; 18,4% — BaA. Pentru unii zeoliți, de exemplu analcim, variația este și mai mare [20], ea rămînînd totuși mult inferioară celei de la ioniții organici;

d) variația dimensiunilor celulei elementare, cu o amplitudine maximă de 0,4% la zeolit X, 0,8% la zeolit A și 5% la ultramarin. Această amplitudine este mult mai mică decît la ioniții organici, deoarece rețeaua cristalină este foarte rigidă. Variația dimensiunilor crește o dată cu creșterea diametrului ionic și cu scăderea diametrului porilor.

Modificarea prea mare a umidității sau a dimensiunii cristalelor duce frecvent la spargerea cristalelor de zeolit în timpul schimbului ionic [24, 25]:

e) adsorbția de electrolit este mult mai mică decît la ioniții organici [26] și urmează mult mai bine, și anume pînă la $c_0 = 5\ n$, legea lui Donnan:

$$Q^o (c_e + Q^0) = c_0^2, \tag{7}$$

(unde c_e este concentrația electrolitului în ionit), deoarece conținutul de apă al zeolitului variază puțin, iar dimensiunile anionilor sînt, în general, mari în comparație cu dimensiunile porilor. Astfel, pentru zeolit A nu se poate obține o sorbție remarcabilă a NaCl, iar $AgNO_3$ pătrunde în zeolit doar la topire. Sorbția electrolitului este ceva mai pronunțată în cazul zeolitului X, cu pori mai mari; de exemplu, pentru sorbția NaCl pe zeolit X [26]:

$$c_e = 0{,}13\ c_0^2. \tag{8}$$

F. Schimbul ionilor de valență diferită pe zeoliți

În *cadrul lucrării de laborator* [4] s-a ales în scopul studierii acestui fenomen zeolitul A, fabricat industrial la VEB Farbenfabrik Wolfen (R.D.G.), deoarece acesta este un zeolit tipic (pe cînd proprietățile zeoliților X și Y sînt apropiate de cele ale cationiților organici), este fabricat pe scară largă, iar structura și proprietățile lui sînt relativ bine cunoscute și reproductibile [27]. Procesul de schimb ales între ioni de valență diferită este puțin studiat și duce la o lărgire a canalelor zeolitului A de la 4 la 5 Å, ceea ce modifică proprietățile de adsorbție. Schimburile ionice alese au fost cele ale ionului Na(I) din zeolit cu ionii Ca(II), Mg(II) și Mn(II), ducînd la trei forme ionice tehnic importante ale zeolitului (Ca A — adsorbentul obișnuit pentru reținerea umidității; Mg A — sorbent pentru reținerea selectivă a normal-alcanilor; Mn A — indicator colorat al umidității atmosferei). Toate formele ionice studiate sînt stabile. Realizarea în paralel a celor trei procese a permis compararea unor ioni cu aceeași structură electronică, dar diferind prin mărime (Mg și Ca), respectiv a unor ioni cu dimensiuni apropiate dar cu structură electronică diferită (Mn și Ca). Pentru Mg (II) era de așteptat o comportare deosebită, din cauza forței sale polarizante foarte mari.

Pentru a exclude efectul liantului, s-a lucrat cu microcristale de zeolit pur ($0{,}1 \div 5\ \mu$), ceea ce a impus tehnica statică. Determinările constau, în general, în măsurarea concentrațiilor ionice în soluție, iar în cazuri speciale și în zeolit. Concentrația soluțiilor de

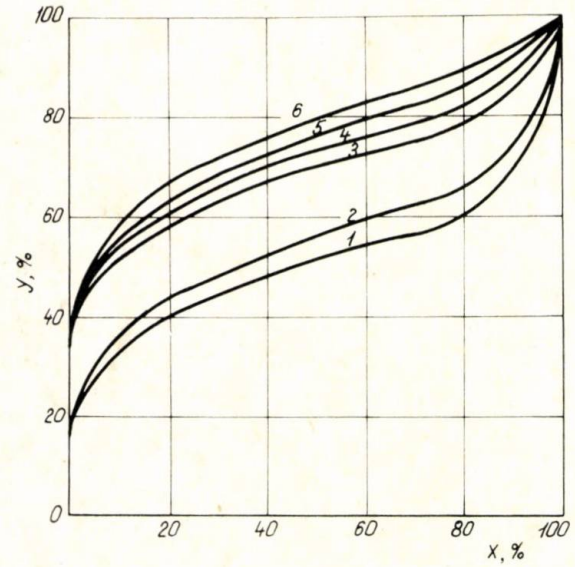


Fig. 3. Izotermele schimbului ionic pe zeolit *A*, din soluții apoase 0,1 N de cloruri (curbele 1 ÷ 4) respectiv azotați (curbele 5 și 6), pentru diverși contraioni și temperaturi:

y — fracția molară a ionului bivalent în zeolit;
x — fracția molară a ionului bivalent în soluție.
1 — Mg^{2+}, 20°C; 2 — Mg^{2+}, 40°C;
3 — Ca^{2+}, 15°C; 4 — Ca^{2+}, 25°C;
5 — Mn^{2+}, 20°C; 6 — Mn^{2+}, 30°C.

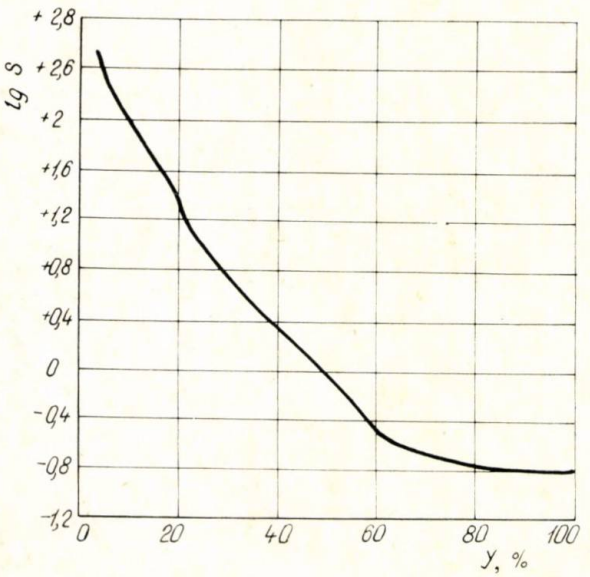


Fig. 4. Selectivitatea $S = \frac{y(1-X)}{x(1-y)}$ a schimbului ionic în funcție de compoziția *y* a zeolitului *A*, pentru schimbul Mg^{2+}/Na^{+} la 20°C, din soluții apoase 0,1N de cloruri.

lucru era 0,1 N, iar coionii au fost Cl^-, respectiv (pentru schimbul cu Mn^{2+}) NO_3^-.

Compoziția brută a zeolitului deshidratat (2 ore la 550°C) în procente de greutate a fost: Na_2O — 21,44; Al_2O_3 — 37,01; SiO_2—41,35; H_2O — 0,20. Ținînd seama de regula lui Lowenstein [28] (după care raportul Al/Si în aluminosilicați nu poate depăși 1) și de faptul că $Q_{Ag} = Q_{Na}$, a rezultat următoarea formulă structurală a zeolitului deshidratat:

$$Na^{+}_{11,75}\,[Al_{12}Si_{12}O_{47,75}(OH)_{0,25}]^{11,75-}\cdot \cdot \{0,35\ AlOOH\cdot 0,31\ (Na^{+}AlO_2^{-})\} \qquad (II)$$

în care paranteza pătrată corespunde matricei zeolitului, paranteza acoladă corespunde incluziunilor în cavitățile secundare ale zeolitului *A* (accesibile doar prin canalele de 2 Å), iar cei 11,75 ioni Na^+ se află în cavitatea principală a zeolitului *A*, putînd fi schimbați, în principiu, cu orice alți ioni, spre deosebire de ceilalți 0,31 (în medie) ioni Na^+ per celulă elementară, ce nu pot fi schimbați decît cu ioni monovalenți de diametru mai mic decît 2,2 ÷ 2,4 Å. Față de formula structurală teoretică a zeolitului *A*:

$$Na^{+}_{12}\,[Al_{12}Si_{12}O_{48}]^{12-}, \qquad (III)$$

rezultă că 2% din ionii Na ai cavității principale au fost înlocuiți cu hidrogen neionizabil, iar dintre cavitățile secundare numai 34% au rămas goale, pe cînd în 35% a fost inclus diaspor, iar în 31% aluminat de sodiu.

Pentru schimbul ionic Na^+/Me^{2+}, capacitatea de schimb ionic corespunde ionilor de Na^+ din cavitățile mari, adică $Q^\circ = 6,74$ mvali/g zeolit uscat în forma Na cu formula structurală (II), în timp ce pentru schimbul ionic cu metale alcaline $Q^\circ = 6,92$ mvali/g.

Numărul de molecule de apă pe celulă elementară a zeolitului total hidratat s-a determinat picnometric, găsindu-se valorile 28,5 pentru Na*A*; 31,9 pentru Mg*A*; 30,0 pentru Ca*A* și 28,2 pentru Mn*A*, corespunzînd unor umidități de 0,298; de 0,359; de 0,323 și, respectiv, de 0,283 gH_2O/g zeolit deshidratat în forma Na, la 20°C. Variația umidității cu compoziția *y* este liniară, iar variația sa cu temperatura este mică: variația conținutului de apă, gH_2O/g zeolit și grad este de $2\cdot10^{-3}$; de $2\cdot10^{-3}$; de $1,5\cdot10^{-3}$ și, respectiv, de $0,5\cdot10^{-3}$. Zeolitul păstrat la aer are o umiditate stabilizată la 85—86% din valoarea maximă corespunzînd zeolitului total hidratat.

La schimburile ionice studiate s-a constatat că adsorbția electrolitului și a schimbului ionic superficial are o pondere mică, nedepășind 0,2%, respectiv 0,3% din capacitatea totală de schimb.

În figura 3 sînt prezentate izotermele de schimb ionic la cîte două temperaturi diferite pentru schimburile Mg/Na, Mn/Na și Ca/Na, iar figura 4 prezintă variația coeficientului de selectivitate cu compoziția, pentru schimbul Mg/Na, la 20°C. În aceste figuri, *y* reprezintă fracția molară a ionului bivalent în zeolit.

Studiul echilibrului de schimb arată că:

— Ridicarea temperaturii mărește afinitatea zeolitului pentru ioni bivalenți. Influența temperaturii asupra echilibrului de schimb este de ordinul de mărime întîlnit la schimbul ionic pe rășini, deci mult mai mică decît în cazul reacțiilor chimice propriu-zise.

— Izotermele sînt de un tip mult mai complicat decît la ioniții rășini; global, ele pot fi caracterizate ca aparținînd tipului asimetric, selectivitatea pentru un ion dat crescînd pe măsură ce scade concentrația lui, și anume mult mai puternic decît la schimbul între ionii de aceeași valență. De exemplu, pentru schimbul Mn/Na la 20°C, selectivitatea scade de la

170 la $y = 0$ pînă la 0,4 la $y = 1$, iar la schimbul Mg/Na există chiar o inversie a selectivității, la o valoare y depinzînd de temperatură (0,52 la 20°C și 0,60 la 40°C). Pentru toate izotermele există un domeniu de concentrații medii în care variații mari ale compoziției fazei externe (x) modifică prea puțin valorile y.

— Variația selectivității cu y este, de asemenea, complexă; în general, selectivitatea scade cînd y crește, dar această creștere este neregulată și nu este la fel de rapidă pentru cei trei cationi bivalenți, astfel încît nu se poate stabili o scală unică de afinitate. Se poate însă distinge că, la conținut mic de Na^+, scala este $Ca^{2+} > Na^+ > Mn^{2+} > Mg^{2+}$, iar la conținut mare de Na^+, selectivitatea variază în ordinea $Mn^{2+} \geqslant Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$. Caracterizarea echilibrului de schimb ionic prin valoarea K_c, dată pentru schimburile studiate de relația:

$$K_c = \frac{1-x}{1-y} \cdot \left(\frac{c_0 \cdot y}{Q^0 \cdot x}\right)^{0,5} \qquad (9)$$

nu reușește, întrucît K_c nu este de loc constant, ci variază puternic cu compoziția; de exemplu, pentru Mg/Na la 20°C, K_c variază de la 3,6 la 0,04, cînd y variază de la 0 la 1. De asemenea, încercarea de a explica variația $K_c\,(y)$ prin existența a două tipuri de poziții de schimb diferite avînd fiecare propria sa constantă de echilibru, încercare care dăduse rezultate mulțumitoare pentru schimbul Na/Ag pe zeolit A [13], nu reușește în cazul nostru. De aceea rămîne posibilă doar metoda termodinamică pentru caracterizarea schimbului ionilor bivalenți cu cei monovalenți pe zeolit A.

Rezultatele calculelor mărimilor termodinamice pentru schimbul ionic Mg/Na pe zeolit A la 20 și la 40°C sînt prezentate în figura 5, care dă variația cu compoziția y a constantelor concentrațională și aparentă de echilibru și a coeficienților de activitate ai celor doi ioni în zeolit. Studiul mărimilor termodinamice ale zeolitului a arătat că:

— Diferențele dintre K_c și K' sînt mici (raportul acestor mărimi variază între 1,1 și 1,2) și depind relativ puțin de compoziție și de temperatură, curbele $K_c\,(y)$ și $K'(y)$ avînd o alură paralelă.

— Atît K_c cît și K' variază foarte mult cu y, între $y = 0$ și $y = 1$ constatîndu-se scăderi ale lui K' de 60—70 de ori. Această scădere are loc în trepte, ea fiind mai rapidă pentru valori y de circa $\frac{1}{6}$ și $\frac{1}{2}$, de unde rezultă că în zeolitul A există două forme ionice de stabilitate maximă, anume cele care au unu și, respectiv, trei atomi Mg pe celulă elementară.

— Coeficienții de activitate ai ionilor în zeolit scad o dată cu scăderea concentrației ionului respectiv în zeolit, și anume de la 1 la 0,22, pentru Na^+, și de la 1 la 0,0021 (deci de aproape 500 de ori), pentru Mg^{2+}. În timp ce pentru Mg scăderea este continuă, pentru Na se găsește o valoare γ constantă (aproximativ egală cu 1) în intervalul $y = 0 \div \frac{1}{6}$. Deoarece coeficienții de activitate sînt subunitari în cea mai mare parte a domeniului de concentrații, rezultă că distribuția cationilor este dezordonată, neexistînd grupări

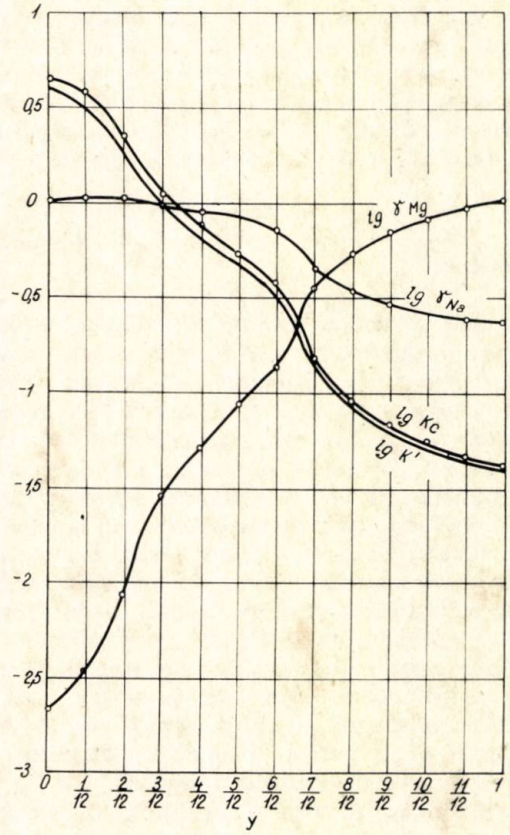


Fig. 5. Dependența mărimilor termodinamice ale schimbului ionic de compoziția zeolitului, pentru sistemul Mg/NaA, 20°A, soluție apoasă 0,1 N de cloruri.

y — fracția molară a magneziului în zeolit;
c_i — concentrația ionului i (Na, Mg) în soluție, mval/ml;
f_i — coeficientul de activitate al ionului i (Na, Mg) în soluție;
γ_i — coeficientul de activitate al ionului i în zeolit;
K_c — coeficient concentrațional de echilibru:

$$K_c = \frac{\sqrt{y}}{1-y} \cdot \frac{c_{Na}}{\sqrt{c_{Mg}}}$$

K' — constantă aparentă de echilibru $K' = K_e \dfrac{f_{Na}}{\sqrt{f_{Mg}}} =$

$$= \frac{a_{Na}}{b_{Mg}} \sqrt{\frac{q_{Mg}}{a_{Mg}}}$$

de tip ciorchine. Ipoteza lui Kielland asupra dependenței $\gamma\,(y)$ nu se verifică. Interacțiunile magneziului sînt mai puternice decît cele ale natriului, ceea ce se datorează, probabil, puternicei polarizări a rețelei de către Mg, deoarece la schimbul ionic Ca/Na pe zeolit A relația (6) se verifică bine [11].

— Constanta termodinamică de schimb Mg/Na este subunitară, și anume K este 0,34, la 20°C, și 0,43, la 40°C, deci afinitatea reală a zeolitului A pentru Mg este mai mică decît cea pentru Na. Celelalte mărimi termodinamice globale au valorile: $\Delta G = 0,6$, respectiv 0,5 kcal/val la cele două temperaturi; $\Delta H = 2,2$ kcal/val, iar $\Delta S = 5,2$ cal/grd. val în intervalul 20÷40°C. Mărimile termodinamice globale ale schimbului ionic sînt deci apropiate de cele obținute pe cationiții rășini, fiind comparabile cu cele găsite

de Flett și de Meares [17] pentru schimbul Mg/Na pe Dowex 40×8: $\Delta H = 1{,}5$ kcal/val și $\Delta S = 5{,}1$ cal/val. grd. Aceste valori indică, de asemenea, că la schimbul ionic Mg/Na, pe zeolit A nu se formează perechi ionice (calculele lui Flett duc la valori teoretice ale entropiei de schimb uni-divalent de 5,0 cal/val. grad pentru schimbul ionic, fără formare de perechi, și de 6,4 cal/val. grad, pentru cazul formării de perechi ionice).

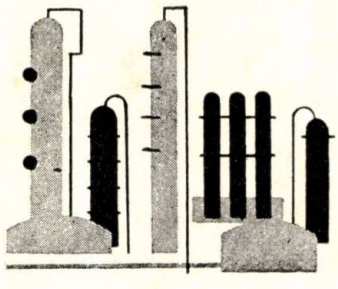
G. Concluzii

Din cele prezentate rezultă că schimbul ionic pe zeoliți are aceeași natură ca cel pe ioniți rășini, caracteristicile *globale* ale schimbului ionic luînd valori apropiate pentru cele două tipuri de ioniți, cu excepția capacității de schimb, care este întrucîtva mai mare pentru zeoliți. Diferențe mari apar însă în privința caracteristicilor *locale* de schimb, selectivitatea în cazul zeoliților variind foarte puternic cu compoziția ionică. Diferă, de asemenea, amploarea fenomenelor însoțitoare ale schimbului ionic sau corelate cu acesta; în timp ce la ioniții-standard variază foarte mult în timpul schimbului conținutul de apă și dimensiunile granulei de ionit, iar adsorbția de electrolit este importantă, pentru zeoliți apar alte fenomene: variația capacității de schimb cu specia ionică, sensibilitatea matricei și a granulelor la anumite compoziții ale soluției externe și fenomene de histerezis.

Comportarea cinetică a zeoliților la schimbul ionic se deosebește, de asemenea, în mare măsură de cea a ioniților-rășini, ceea ce va forma obiectul unei comunicări separate.

Bibliografie

1. Daneș, F. În: Studii Cerc. Chim. 1970 (sub tipar).
2. Coombs, D. S., Ellis, A. J. ș. a. În: Geochim. et Cosmochim. Acta, **17**, 1959. p. 53.
3. Deffoyes, K. S. Preprint no 9, Conf. Faraday Soc., London 1968.
4. Daneș, F., Dissertation. Martin-Luther-Univ, Halle/S.1968.
5. Fischer, K. F. și Meier W. M. În Fortschr. Mineralog, **42**, nr. 11, 1964 p. 50.
6. Daneș, F. În Ber. Bunsenges, 1970 (sub tipar).
7. Wyart, J. În Bull. Soc. Franç. Mineralog., **55**, 1933, p. 106.
8. Cernescu, N. C. Dissertation, Techn. Hochschule, Zürich, 1937.
9. Daneș, F., Pilchowski, K. și Wolf, F. În: Ber. Bunsenges., **74**, (3), (1970) p. 250.
10. Părăușanu, V., Daneș, F. ș. a. În Bul. IPB, **23**, (3), 1961 p.87.
11. Pancencov, G. M., Tolmacev, A. M. și Fedorov, V. A. În: J. fiz. Himii, **37**, 1963, p. 456.
12. Hoinkis, E. și Lewi, H. W. În: Z. Naturforsch., **22 a**, 1967, p. 226.
13. Amphlett, C. B. Inorganic Ion Exchangers, Elsevier, Amsterdam 1964, Chap. III.
14. Freck, D. W. ș. a. În: J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956 p. 5 963.
15. Fedorov, V. A., Pancencov, G. M. și Tolmacev, A. M. În J. Fiz. Himii, **38**, 1964, p. 1 248.
16. Reed, T. B. și Breck, D. W. În: J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1956, p. 5 972.
17. Flett, S. și Meares, P. În: Trans. Faraday Soc., **58**, 1962, p. 1469.
18. Materova, E. Ionnîi Obmen. Izd. Leningr. Univ., Leningrad, 1964, p. 3.
19. Belinscaia, F. A., Jdanov, S. P. ș. a. Teoriia ionnogo obmena i hromatografii, Izd. Nauca, Moscova, 1968, p. 37.
20. Huang, P. C., Mizany, A. și Pauley, J. L. În: J. physic. Chem. **68**, 1964 p. 2 575.
21. Barrer, R. M. și Falconer, J. În Proc. Roy. Soc., A **236**, (1956) p. 227.
22. Frohnsdorff, G. J. C. și Kington, W. L. În Proc. Roy Soc., A **247**, 1958, p. 489.
23. Barrer, R. M. În: J. Chem. Soc. (London), **1950**, p. 2342.
24. Rees, L. V. C. și Rao, A. În Trans. Faraday Soc., **62**, 1956 p. 2103.
25. Barlow, D. și Beattie, I. R. În Trans. Faraday Soc. **58** 1962 p. 138.
26. Barrer, R. M. și Meier, W. M. În: J. Chem. Soc. (London) **1958**, p. 299.
27. Wolf, F. și Fürtig, H. În: Chem. Techn., **18**, 1966, p. 20.
28. Loewenstein, W. În: Amer. Mineralogist, **39**, 1954, p. 92.



G. M. Ostrovski, I. M. Volin, V. I. Meşcov

DESPRE O METODĂ ITERATIVĂ PENTRU CALCULUL ŞI OPTIMIZAREA PROCESELOR CHIMICO-TEHNOLOGICE

1. Datele generale ale problemei

Multe probleme ale tehnologiei chimice formulate matematic se reduc la rezolvarea sistemelor de ecuaţii cu diferenţe finite. Pentru rezolvarea acestor sisteme, se propune o metodă iterativă multipunctuală, care nu implică calcularea derivatelor. Utilizarea acestei metode se exemplifică pentru două probleme reprezentative, care vor fi examinate în detaliu.

Se va examina mai întîi problema calculului schemelor tehnologice chimice complexe. Procesele tehnologice moderne din industria chimică prezintă, de obicei, scheme complicate, constînd dintr-un număr mare de aparate interconectate, cu recirculări. În condiţiile existenţei unui model matematic pentru fiecare aparat, schema poate fi descrisă de un sistem de ecuaţii diferenţiale şi cu diferenţe finite în raport cu variabilele de stare.

Este cunoscut că problema calculului schemei în regim staţionar se reduce la rezolvarea sistemului de ecuaţii neliniare cu diferenţe finite.

Particularitatea acestui sistem constă în aceea că de obicei este de dimensiune mare.

În rezolvarea problemei de optimizare se utilizează metode iterative; de aceea sistemul de ecuaţii care descrie schema, trebuie rezolvat de repetate ori. În legătură cu aceasta apare problema importantă a elaborării unor metode rapide şi simple, cu viteză de convergenţă mare, pentru rezolvarea sistemelor de ecuaţii neliniare cu diferenţe finite. Pentru rezolvarea acestei probleme se utilizează două metode.

Prima metodă [1, 2] constă în aceea că efectuarea procesului iterativ are loc concomitent cu toate variabilele sistemului, deci neglijînd complet structura schemei.

A doua metodă [3, 4] se bazează pe analiza structurală prealabilă a sistemului de ecuaţii, în scopul micşorării dimensiunii acestuia. Ca rezultat al unei asemenea analize, sistemul se descompune într-o succesiune de subsisteme cu dimensiune mai redusă, la care se aplică o metodă iterativă dată. Pentru sisteme cu dimensiuni considerabile, analiza structurală este evident o etapă necesară şi în cele ce urmează se va considera că această condiţie a fost îndeplinită.

Cerinţele generale impuse metodei iterative constau în: convergenţă rapidă, număr minim de operaţii de calcul şi comoditate în programare. Pentru rezolvarea sistemelor de ecuaţii neliniare se utilizează de obicei, iteraţia simplă (metoda substituţiilor succesive), metoda lui Newton [5], metoda Wolfe (generalizarea metodei secantelor pentru o ecuaţie cu o necunoscută) [6] etc. Metoda iteraţiei simple are o utilizare limitată, deoarece deseori divergenţa sau convergenţa este lentă. Metoda lui Newton are convergenţă rapidă în regiunile apropiate de soluţie, dar necesită o corectă aproximare pentru iniţializare, precum şi calcularea matricei derivatelor parţiale a părţii stîngi a sistemului, la fiecare pas iterativ. Pentru un sistem neliniar cu o parte stîngă complicată, obţinerea expresiilor analitice ale derivatelor necesită efectuarea prealabilă a unui volum mare de calcule. Dacă derivatele se exprimă numeric, cu ajutorul diferenţelor finite, atunci la fiecare pas este necesară calcularea de $n + 1$ ori a valorii părţii stîngi (n fiind dimensiunea sistemului). La un n mare, volumul de calcul va fi mare şi, în afară de aceasta, diferenţierea numerică poate determina erori mari la calcularea derivatelor, ceea ce poate duce la o convergenţă lentă.

Metoda Wolfe converge aproximativ la fel de repede ca metoda lui Newton, dar nu necesită calcularea matricei derivatelor parţiale. În această metodă însă, la fiecare pas se utilizează $n + 1$ aproximări pentru construirea încercării următoare. Astfel, la începutul calculului după formulele lui Wolfe trebuie să existe $n + 1$ încercări iniţiale. Deseori aceste aproximaţii se obţin cu ajutorul unei simple iteraţii. Dar la un n mare trebuie efectuate multe iteraţii şi dacă şi iteraţia simplă diverge (sau converge încet), atunci aproximaţiile iniţiale se vor găsi departe de soluţie şi metoda Wolfe nu va fi eficientă. În legătură cu aceasta se propune o modificare a metodei Wolfe, care să permită utilizarea unui număr de aproximaţii iniţiale mai mic de $n + 1$. Se subliniază că atît metoda Wolfe, cît şi modificarea ei propusă sînt metode multipunctuale, adică orice aproximare următoare se obţine din cîteva aproximări anterioare.

Actualmente, pentru optimizarea proceselor tehnologice din chimie, se utilizează deseori principiul maximului al lui Pontriaghin. Aplicarea numerică a acestei metode întîmpină unele greutăţi de calcul, întrucît este necesară rezolvarea unei probleme-limită bipunctuală, echivalentă cu rezolvarea sistemului de ecuaţii neliniare. Una dintre metodele de rezolvare a acestei probleme constă în construirea unui proces iterativ în domeniul de definiţie, [8]; în unele cazuri însă acest proces poate fi divergent.

În lucrarea de faţă, pentru accelerarea convergenţei aproximaţiilor în domeniul de definiţie se utilizează metoda Wolfe modificată, amintită mai sus.

2. Metoda wolfe modificată pentru rezolvarea sistemelor de ecuații neliniare cu diferențe finite

Fie de rezolvat sistemul de ecuație neliniară:

$$f_i(x) = 0 \qquad i = 1, \ldots, n \tag{1}$$

unde x este un vector cu coordonatele $x_1 \ldots, x_n$.

Se presupune ca la iterația j sînt cunoscute (se păstrează în memorie) $m+1$ aproximații: $x^{j-m}, x^{j-(m-1)}, \ldots, x^{j-(m-s)}, \ldots, x^j$ și valori ale membrului stîng ale lui (1): $f^{j-m}, f^{j-(m-1)}, \ldots$ $\ldots, f^{j-(m-s)}) \ldots, f^j$, corespunzătoare punctelor $x^{j-m}, x^{j-(m-1}, \ldots, x^{j-(m-s)}, \ldots, x^j$,
unde s-a notat:

$$f^{j-(m-s)} = f(x^{j-(m-s)})$$

$$s = o, \ldots, m; \; i \leqslant m \leqslant n.$$

Punctele $x^{j-(m-s)}$, $(s = o, \ldots, m)$ se numesc puncte „de bază" (de sprijin).

În punctele de bază se calculează și se memorează, de asemenea și mărimile normale $||f^{j-(m-s)}||$, $(s = = 0, \ldots, m)$, care exprimă mărimea abaterilor membrului stîng al sistemului (1) în punctele respective.

Se observă că la începutul calculului $j = m$, iar punctele de bază trebuie obținute cu ajutorul unei iterații simple sau printr-un alt mijloc. Se vor aranja punctele $x^{j-(m-s)}$ și valorile corespunzătoare $f^{j-(m-s)}$ în ordinea descrescătoare a mărimilor normate $||f^{j-(m-s)}||$, astfel încît primul punct (fie acesta $x^{j-(m-p)}$) să corespundă celui mai mare număr $||f^{j-(m-s)}||$, $(s = 0, \ldots, m)$.

Fie ca punctul $x^{j-(m-p)}$ să se găsească la o distanță destul de mică de vectorul soluție $\bar{x}$ al sistemului (1); în punctul $\bar{x}$ avem $||f(\bar{x})|| = 0$. În acest caz toate punctele $x^{j-(m-s)}$ se vor găsi în vecinătatea soluției. Se va mai considera că în acest domeniu funcțiile $f_i(x)$ sînt aproximativ liniare.

Se vor construi aproximațiile succesive la fel ca în metoda Wolfe, adică:

$$x_i^{j+1} = \sum_{s=0}^{m} \alpha_s \, x_i^{j-(m-s)} \; , \tag{2}$$

unde $i = 1,2, \ldots, n$, iar α_s = numere reale.

Înlocuind pe (2) în (1) și considerînd funcțiile $f_i(x)$ liniare, după cîteva transformări se obține următorul sistem de ecuații liniare:

$$\begin{aligned} &\sum_{s=0}^{m} \alpha_s f_i^{j-(m-s)} = 0 \\ &\sum_{s=0}^{m} \alpha_s = 1 \end{aligned} \tag{3}$$

Cînd $m = n$, se ajunge la metoda clasică a lui Wolfe; întrucît în general $m > n$, sistemul (3) are $n+1$ ecuații cu $m+1$ necunoscute, $\alpha_0, \alpha_1, \ldots \alpha_m$ nu are soluție.

De aceea, se vor căuta asemenea valori α_s, încît funcția

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n} \left(\sum_{s=0}^{m} \alpha_s f_i^{j-(m-s)} \right)^2 \tag{4}$$

să fie minimă, cu condiția ca:

$$\sum_{s=0}^{m} \alpha_s = 1. \tag{4'}$$

Eliminînd pe α_0 din (4') și (4) se obține pentru σ următoarea expresie:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n} \left[f_i^{j-m} + \sum_{s=1}^{m} \left(f_i^{j-m} - f_i^{j-(m-s)} \right) \alpha_s \right]^2. \tag{4''}$$

Condiția necesară pentru minimul lui (4'') este:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \alpha_r} = 0, \qquad (r = 1, \ldots, m).$$

Din această condiție se obține un sistem cu m ecuații liniare cu m necunoscute, $\alpha_1, \ldots, \alpha_m$.

$$\sum_{s=1}^{m} \sum_{i=1}^{n} \left(f_i^{j-m} - f_i^{j-(m-r)} \right) \left(f_i^{j-m} - f_i^{j-(m-s)} \right) \alpha_s =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} f_i^{j-m} \left(f_i^{j-m} - f_i^{j-(m-r)} \right). \tag{5}$$

Dacă determinantul matricei coeficienților membrului stîng al sistemului (5) este diferit de zero, sistemul are o soluție unică. Rezolvînd sistemul (5) și determinînd pe α_0 din (4'), se poate determina x^{j+1}, utilizînd formula (2) și se pot calcula mai departe, f^{j+1}, $||f^{j+1}||$.

Dacă $||f^{j+1}|| \leqslant \varepsilon$, unde ε este un număr real pozitiv dat, oricît de mic, atunci soluția a fost găsită cu precizia necesară. În caz contrar, procesul se repetă.

Se observă că punctele de bază $x^{j-(m-s)}$ se găsesc în subspațiul soluțiilor P^m de dimensiuni $m < n$, deci punctul x^{j+1}, care este o combinație liniară a punctelor de bază, se va găsi, de asemenea, în P^m. Dacă soluția nu se găsește în P^m, procesul de iterație nu va converge spre aceasta. Acest fapt reprezintă un oarecare neajuns al metodei, dar utilizarea unei iterații simple și posibilitatea de a lucra cu orice m $(1 \leqslant m \leqslant n)$, permit căutarea soluției în întregul domeniu. Iterația simplă se utilizează aici în felul următor:

În primul rînd, cu ajutorul unor iterații simple, după formula:

$$x_i^{k+1} = f_i(x^k) + x_i^k, \qquad (k = 0, \ldots, m-1); \tag{5'}$$

se obține sistemul inițial al punctelor de bază. Apoi, dacă în punctul x^{j+1} este îndeplinită condiția din inegalitatea:

$$|f^{j+1}|| < \min \{ ||f^{j-(m-s)}|| \}, \qquad (s = 0, \ldots, m) \tag{6}$$

atunci din punctul x^{j+1} se efectuează o iterație simplă, pentru obținerea punctului $\tilde{x}^{j+1}$; punctele x^{j+1}, $\tilde{x}^{j+1}$, se introduc în sistemul punctelor de bază, iar punctul cu valoarea $||f||$ cea mai mare se exclude, astfel încît la fiecare pas se memorează $m+2$ puncte. Iterația simplă continuă pînă cînd inegalitatea (6) nu schimbă sensul. În acest caz se exclude punctul „suplimentar" (care este punctul cu valoarea cea mai mare a mărimii normate deoarece mecanismul de ordonare funcționează tot timpul), astfel încît sistemul de bază să constea din $m+1$ puncte, iar aproximația nouă se calculează după algoritmul (5') ÷ (2).

Metoda considerată poate lucra după două variante:

— m fixat;

— m variază în procesul de calcul, în funcție de un criteriu (sau criterii) oarecare, după o strategie definită.

De exemplu, fiecărei valori m îi poate corespunde un număr mic pozitiv oarecare, ε_m ($\varepsilon_m > \varepsilon$), variat după formula: $\varepsilon_m = \varepsilon_1^m$, unde ε_1 este cifră dată ($\varepsilon_1 \gg \varepsilon$). Procesul de calcul începe de la $m = 1$, iar algoritmul funcționează așa cum s-a arătat mai sus. Dacă însă după un număr dat de iterații se ajunge la situația $\varepsilon_m > \min. \{||f^{j-(m-s)}||\}$ ($s = 0, \ldots m$), (întrucît $\varepsilon_1 < 1$ atunci și $\varepsilon_{m+1} < \varepsilon_m$), cantitatea punctelor de bază crește cu o unitate și procesul continuă. Dacă $m = n$, se obține metoda Wolfe.

Există însă și alte strategii de variere a lui m, ceea ce permite să se considere că metoda propusă e mai elastică decît metoda Wolfe.

Exemplu: considerăm procesul de obținere a oxidului de etilenă din etilenă, care are loc într-un reactor cu strat fix de catalizator după reacțiile:

$$C_2H_4 + 0{,}5\ O_2 = C_2H_4O + Q_1$$
$$C_2H_4 + 3\ O_2 = 2CO_2 + 2H_2O + Q_2.$$

Etilena nereacționată, după separarea din produsele de reacție revine la intrarea în reactor, care este alimentat de asemenea și cu etilenă și cu oxigen proaspete, procesul avînd o schemă simplă cu un reciclu (fig. 1).

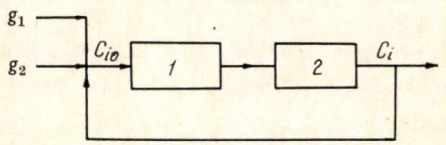


Fig. 1

Se notează cu g_1, g_2, c_1, c_2, c_3, c_4, c_5 fluxurile de alimentare cu etilenă și cu oxigen și concentrațiile molare ale substanțelor din produsele de reacție; în calitate de componenți-cheie se alege etilena și oxigenul. Se obține sistemul de ecuații diferențiale cu diferențe finite; pentru componenții cheie:

$$\frac{dc_1}{d\tau} = -(w_1 + w_2)$$
$$\frac{dc_2}{d\tau} = w_1 \qquad (7)$$
$$0 \leqslant \tau \leqslant \tau_k$$

$c^i(0) = c_{i0}$, (i = 1,2); τ_k = timpul de contact.

$$W_i = \frac{K_i P c_1}{1 + 3{,}5 \frac{c_1}{c_3}(1 + K_3 c_2) + K_4 c_2 + K_5 c_4 + K_6 c_5}$$

$$K_i = K_{i0}\ exp.\ (-E_i/RT) \qquad i = 1,\ 2$$
$$K_j = K_{j0}\ exp\ (Q/RT) \qquad j = 3,\ 4,\ 5$$

unde:

E_i este energia de activitare;
K_i, K_j — coeficienți de adsorbție;
Q — căldura de adsorbție;
P — presiunea în reactor;
T — temperatura absolută;
R — constanta gazelor.

Pentru concentrația celorlalți componenți:

$$c_3 = c_{30} + 3\ (c_1 - c_{10}) + 2{,}5\ (c_2 - c_{20})$$
$$c_4 = c_{40} + 2\ (c_{10} - c_1) + 2\ (c_{20} - c_2) \qquad (8)$$
$$c_5 = c_{50} + 2\ (c_{10} - c_1) + 2\ (c_{20} - c_2).$$

Ecuațiile pentru fluxul recirculat vor fi:

$$c_{10} = \rho c_1\ (\tau_k) + g_1$$
$$c_{20} = \rho\ (1 - \eta_2)\ c_2\ (\tau_k)$$
$$c_{30} = \rho c_3\ (\tau_k) + g_2 \qquad (9)$$
$$c_{40} = \rho\ (1 - \eta_4)\ c_4\ (\tau_k)$$
$$c_{50} = \rho\ (1 - \eta_5)\ c_5\ (\tau_k),$$

unde:

$c_j\ (\tau_k)$ este concentrația componenților j corespunzători la ieșirea din reactor;
ρ — coeficientul de recirculare;
η_j — coeficientul de extracție ($j = 2{,}4 \cdot 5$).

Deoarece concentrațiile $c_j\ (\tau_k)$ sînt funcție de concentrațiile c_{j0}, relațiile (9) pot fi considerate ca un sistem de ecuații neliniare finite în raport cu c_{j0}.

Sistemul (9) se transformă ușor în forma (1):

$$\rho c_1\ (\tau_k) + g_1 - c_{10} \equiv f_1\ (c_{10}, \ldots, c_{59}) = 0$$
$$\rho\ (1 - \eta_2)\ c_2\ (\tau_k) - c_{20} \equiv f_2\ (c_{10}, \ldots c_{50}) = 0$$
$$\rho c_3\ (\tau_k) + g_2 - c_{30} \equiv f_3\ (c_{10}, \ldots, c_{50}) = 0 \qquad (9')$$
$$\rho\ (1 - \eta_4)\ c_4\ (\tau_k) - c_{40} \equiv f_4\ (c_{10}, \ldots, c_{50}) = 0$$
$$\rho\ (1 - \eta_5)\ c_5\ (\tau_k) - c_{50} \equiv f_5\ (c_{10}, \ldots, c_{50}) = 0$$

Pentru rezolvarea sistemului (9) s-a utilizat la început metoda iterațiilor simple. Ca o primă aproximare s-a ales punctul cu coordonatele: $c_{10} = 0{,}2 \cdot 10^{-1}$; $c_{20} = 0$; $c_{30} = 0{,}27 \cdot 10^{-1}$; $c_{49} = 0$; $c_{50} = 0$.

Prin metoda iterației simple, procesul converge spre punctul de coordonatele: $c_{10} = 0{,}208\ 68 \cdot 10^{-1}$; $c_{20} = 0{,}58352 \cdot 10^{-3}$; $c_{30} = 0{,}28930 \cdot 10^{-1}$; $c_{40} = 0{,}59447 \cdot 10^{-3}$; $c_{50} = 0{,}56175 \cdot 10^{-1}$, (după 20 de iterații cu $\varepsilon = 1 \cdot 10^{-5}$). Apoi, sistemul dat a fost rezolvat prin metoda propusă în articol (pornind de la aceeași aproximație inițială).

Calculul s-a efectuat cu valori variabile pentru m, începînd de la $m = 1$, Ca mărime normată, s-a considerat funcția $\sum_{i=1}^{5} |fi|$ și valoarea $\varepsilon_1 = 0{,}1 \cdot 10^{-1}$.

Sistemul (5) s-a rezolvat prin metoda Gauss și sistemul (7) prin metoda Runge-Kutta cu pas constant. Soluția sistemului (9) s-a obținut după 8 iterații, cînd m a atins valoarea $m = 3$, iar mărimea normată $||f|| = 0{,}83539 \cdot 10^{-5}$.

3. Calculul regimului optim de temperaturi al reactorului

Fie sistemul de ecuații care descrie procesul din reactor:

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i\ (x, U),\ o \leqslant t \leqslant \tau;\ x_i\ (o) = x_{i0} \qquad (10)$$

în care: $i = 1, \cdots, n$

x_i este concentrația substanțelor;
U — temperatura;
τ — timp de rămînere în reactor.

Este necesară găsirea funcției $U(t)$, care să satisfacă resctricțiile:

$$U_* \leqslant U(t) \leqslant U^*,$$

astfel încît funcția $F[x_1(\tau), \ldots, x_n(\tau)]$ a valorilor finite ale variabilelor să ia valoarea maximă:

$$\max F[x_1(\tau), \cdots, x_n(\tau)]$$

Conform principiului maximului, pentru optimizarea funcției de conducere $U(t)$ este necesară existența unei asemena funcții vectoriale $\psi(t) = [\psi_1(t), \ldots, \psi_n(t)]$ care să satisfacă sistemul conjugat:

$$\frac{d\psi_i}{dt} = -\sum_{k=1}^{n} \psi_k \frac{\partial f_k}{\partial x_i}, \quad 0 \leqslant t \leqslant \tau, \quad i = 1, \cdots, n, \quad (11)$$

astfel încît funcția $H = \sum_{i=1}^{n} \psi_i f_i$ să ia valoarea maximă după U în orice moment t:

$$\max H(x, \psi, U) \quad (12)$$

Să considerăm două variante ale problemei de optimizare.

A. Momentul final τ este fixat și variabilele $x_i(\tau)$ nu sînt supuse unor condiții. Aceasta este o problemă cu timp fix și termenul drept liber.

B. Momentul final de timp τ este fixat și cîteva variabile $x_k(\tau)$, $(K = 1, \ldots, P$ și $P < n)$ sînt grevate de condițiile:

$$x_k(\tau) = Q_k \quad K = 1, \cdots, P \quad (13)$$

Aceasta este o problemă cu timp fix și cu termenul drept fixat.

La rezolvarea variantei A, condițiile limită pentru sistemul (11) se dau sub forma:

$$\psi_i(\tau) = \frac{\partial F[x_1(\tau), \cdots, x_n(\tau)]}{\partial x_i(\tau)} \quad (14)$$

$$i = 1, \ldots, n$$

iar pentru varianta B, [10]:

$$\psi_k(\tau) = \lambda_k, \qquad k = 1, \cdots, P$$

$$\psi_i(\tau) = \frac{\partial F[x_1(\tau), \cdots, x_n(\tau)]}{\partial x_i(\tau)} \quad (14')$$

unde:

$i = P + 1, \ldots n$

λ_k reprezintă multiplicatorii Lagrange, aleși în condițiile satisfacerii relațiilor (13).

După ceea ce se vede, găsirea optimului cu ajutorul principiului maximului se reduce la rezolvarea unei probleme limită bipunctuale pentru un sistem de 2 n ecuații diferențiale.

Se cunosc diverse metode de rezolvare numerică a acestei probleme. Prima metodă constă în aceea că sistemele (10) și (11) se integrează concomitent deoarece se dau condițiile limită care lipsesc și procesul se repetă pînă cînd condițiile corespunzătoare de la cealaltă extremă nu vor fi îndeplinite. La integrarea sistemului conjugat în timpul „direct" poate să apară însă o nestabilitate [7], iar la integrarea în timpul „invers" se observă o nestabilitate a sistemului de bază. Experiența acumulată în calcule [9] arată că această metodă necesită timp îndelungat și cîteodată duce la divergența procesului de calcul.

A doua metodă, propusă pentru prima oară în [8], constă în faptul că sistemul de bază și cel conjugat se integrează separat cu condițiile lor limită „naturale", iar aproximațiile succesive se construiesc în domeniul de definiție.

Se examinează schema de rezolvare a variantei A după această metodă:

1. Fie că la iterația „j" se cunoaște funcția $U^j(t)$; $U^\circ(t)$ se alege pe considerente fizice. Integrînd sistemul (10) în timpul „direct" se obține $x^j(t)$. Traiectoria $x^j(t)$ se memorează cu un număr suficient de zecimale (din punctul de vedere al preciziei), în intervalul $0 \leqslant t \leqslant \tau$.

2. Se integrează sistemul (11) cu condițiile-limită (14) în timpul „invers", utilizînd traiectoria completată $x^j(t)$ și funcția cunoscută $U^j(t)$. În etapa a doua, concomitent, se găsește funcția $U^{j+1}(t)$ cu ajutorul operației (12).

3. Dacă $|U^{j+1} - U^j| \leqslant \varepsilon$, unde ε este un număr pozitiv mic, dat, atunci procesul s-a terminat; în caz contrar, se revine la etapa 1 cu funcția $U^{j+1}(t)$.

Schema examinată mai sus este echivalentă cu metoda aproximațiilor succesive (iterația simplă):

$$U^{j+1}(t) = T(U^j(t)), \quad (15)$$

unde operatorul T reflectă funcția $U^j(t)$, în funcția $U^{j+1}(t)$.

Dacă procesul (15) este convergent, adică există $\lim_{j \to \infty} U^j(t) = \bar{U}(t)$, atunci punctul $\bar{U}(t)$ va fi soluția problemei de optim sau, cu alte cuvinte, soluția ecuației operaționale (15′):

$$U(t) = TU(t) \quad (15')$$

Aproximațiile succesive, obținute după relația (15), pentru simplificare, vor fi numite mai departe „aproximațiile Cernousko".

Metoda este convergentă liniar, deci converge încet, iar în unele cazuri se observă și divergențe [8].

Pentru îmbunătățirea convergenței metodei cu relația (15) în articol se utilizează metoda Wolfe modificată. În acest caz, aproximația $U^{j+1}(t)$ se construiește după relația:

$$U^{j+1}(t) = \varnothing(U^{j-m}(t), \ldots, U^{j-(m-s)}(t), \ldots, U^j(t)) \quad (16)$$

unde:

$\varnothing$ este funcție oarecare a aproximațiilor

$$U^{j-m}(t), \ldots, U^{j-(m-s)}(t), \ldots, U^j(t).$$

Aproximațiile $U^\circ(t), \ldots, U^s(t), \ldots, U^m(t)$ sînt „aproximații Cernousko". La realizarea numerică, funcția de conducere $U(t)$ se reprezintă ca un vector finit $U = (U_1, \ldots, U_r)$, prin împărțirea intervalului $0 \leqslant t \leqslant \tau$ în r părți egale prin punctele t_k, $(k = 1, \ldots, r)$. În acest caz ecuația operațională (15′) se aproximează prin sistemul de ecuații neliniare finite (16′):

$$U_k = T_k(U_1, \ldots, U_r) \qquad k = 1, \ldots, r. \quad (16')$$

în care: $i = 1, \cdots, n$

x_i este concentrația substanțelor;
U — temperatura;
τ — timp de rămînere în reactor.

Este necesară găsirea funcției $U(t)$, care să satisfacă resctricțiile:

$$U_* \leqslant U(t) \leqslant U^*,$$

astfel încît funcția $F[x_1(\tau), \ldots, x_n(\tau)]$ a valorilor finite ale variabilelor să ia valoarea maximă:

$$\max F[x_1(\tau), \cdots, x_n(\tau)]$$

Conform principiului maximului, pentru optimizarea funcției de conducere $U(t)$ este necesară existența unei asemena funcții vectoriale $\psi(t) = [\psi_1(t), \ldots, \psi_n(t)]$ care să satisfacă sistemul conjugat:

$$\frac{d\psi_i}{dt} = -\sum_{k=1}^{n} \psi_k \frac{\partial f_k}{\partial x_i}, \quad 0 \leqslant t \leqslant \tau, \quad i = 1, \cdots, n, \quad (11)$$

astfel încît funcția $H = \sum_{i=1}^{n} \psi_i f_i$ să ia valoarea maximă după U în orice moment t:

$$\max H(x, \psi, U) \quad (12)$$

Să considerăm două variante ale problemei de optimizare.

A. Momentul final τ este fixat și variabilele $x_i(\tau)$ nu sînt supuse unor condiții. Aceasta este o problemă cu timp fix și termenul drept liber.

B. Momentul final de timp τ este fixat și cîteva variabile $x_k(\tau)$, $(K = 1, \ldots, P$ și $P < n)$ sînt grevate de condițiile:

$$x_k(\tau) = Q_k \quad K = 1, \cdots, P \quad (13)$$

Aceasta este o problemă cu timp fix și cu termenul drept fixat.

La rezolvarea variantei A, condițiile limită pentru sistemul (11) se dau sub forma:

$$\psi_i(\tau) = \frac{\partial F[x_1(\tau), \cdots, x_n(\tau)]}{\partial x_i(\tau)} \quad (14)$$

$$i = 1, \ldots, n$$

iar pentru varianta B, [10]:

$$\psi_k(\tau) = \lambda_k, \qquad k = 1, \cdots, P$$

$$\psi_i(\tau) = \frac{\partial F[x_1(\tau), \cdots, x_n(\tau)]}{\partial x_i(\tau)} \quad (14')$$

unde:

$i = P + 1, \ldots n$

λ_k reprezintă multiplicatorii Lagrange, aleși în condițiile satisfacerii relațiilor (13).

După ceea ce se vede, găsirea optimului cu ajutorul principiului maximului se reduce la rezolvarea unei probleme limită bipunctuale pentru un sistem de 2 n ecuații diferențiale.

Se cunosc diverse metode de rezolvare numerică a acestei probleme. Prima metodă constă în aceea că sistemele (10) și (11) se integrează concomitent deoarece se dau condițiile limită care lipsesc și procesul se repetă pînă cînd condițiile corespunzătoare de la cealaltă extremă nu vor fi îndeplinite. La integrarea sistemului conjugat în timpul „direct" poate să apară însă o nestabilitate [7], iar la integrarea în timpul „invers" se observă o nestabilitate a sistemului de bază. Experiența acumulată în calcule [9] arată că această metodă necesită timp îndelungat și cîteodată duce la divergența procesului de calcul.

A doua metodă, propusă pentru prima oară în [8], constă în faptul că sistemul de bază și cel conjugat se integrează separat cu condițiile lor limită „naturale", iar aproximațiile succesive se construiesc în domeniul de definiție.

Se examinează schema de rezolvare a variantei A după această metodă:

1. Fie că la iterația „j" se cunoaște funcția $U^j(t)$; $U^\circ(t)$ se alege pe considerente fizice. Integrînd sistemul (10) în timpul „direct" se obține $x^j(t)$. Traiectoria $x^j(t)$ se memorează cu un număr suficient de zecimale (din punctul de vedere al preciziei), în intervalul $0 \leqslant t \leqslant \tau$.

2. Se integrează sistemul (11) cu condițiile-limită (14) în timpul „invers", utilizînd traiectoria completată $x^j(t)$ și funcția cunoscută $U^j(t)$. În etapa a doua, concomitent, se găsește funcția $U^{j+1}(t)$ cu ajutorul operației (12).

3. Dacă $|U^{j+1} - U^j| \leqslant \varepsilon$, unde ε este un număr pozitiv mic, dat, atunci procesul s-a terminat; în caz contrar, se revine la etapa 1 cu funcția $U^{j+1}(t)$.

Schema examinată mai sus este echivalentă cu metoda aproximațiilor succesive (iterația simplă):

$$U^{j+1}(t) = T(U^j(t)), \quad (15)$$

unde operatorul T reflectă funcția $U^j(t)$, în funcția $U^{j+1}(t)$.

Dacă procesul (15) este convergent, adică există $\lim_{j \to \infty} U^j(t) = \bar{U}(t)$, atunci punctul $\bar{U}(t)$ va fi soluția problemei de optim sau, cu alte cuvinte, soluția ecuației operaționale (15′):

$$U(t) = TU(t) \quad (15')$$

Aproximațiile succesive, obținute după relația (15), pentru simplificare, vor fi numite mai departe „aproximațiile Cernousko".

Metoda este convergentă liniar, deci converge încet, iar în unele cazuri se observă și divergențe [8].

Pentru îmbunătățirea convergenței metodei cu relația (15) în articol se utilizează metoda Wolfe modificată. În acest caz, aproximația $U^{j+1}(t)$ se construiește după relația:

$$U^{j+1}(t) = \varnothing(U^{j-m}(t), \ldots, U^{j-(m-s)}(t), \ldots, U^j(t)) \quad (16)$$

unde:

$\varnothing$ este funcție oarecare a aproximațiilor

$$U^{j-m}(t), \ldots, U^{j-(m-s)}(t), \ldots, U^j(t).$$

Aproximațiile $U^\circ(t), \ldots, U^s(t), \ldots, U^m(t)$ sînt „aproximații Cernousko". La realizarea numerică, funcția de conducere $U(t)$ se reprezintă ca un vector finit $U = (U_1, \ldots, U_r)$, prin împărțirea intervalului $0 \leqslant t \leqslant \tau$ în r părți egale prin punctele t_k, $(k = 1, \ldots, r)$. În acest caz ecuația operațională (15′) se aproximează prin sistemul de ecuații neliniare finite (16′):

$$U_k = T_k(U_1, \ldots, U_r) \qquad k = 1, \ldots, r. \quad (16')$$

Formula (16) se reduce la o corelație de tipul (2), iar problema optimizării, la rezolvarea sistemului (16′) prin metoda expusă la punctul 2.

Examinîndu-se varianta *B* se constată că, deoarece în acest caz coeficienții λ_k (14′) sînt necunoscuți, schema expusă în [8], de aproximații succesive în domeniul de definiție, nu poate fi utilizată direct. Întrucît, în afara vectorului $U = (U_1, \ldots U_r)$ este necesar să se determine și coeficienții λ_k, $(k = 1, \ldots \ldots, P)$, se va proceda în felul următor: fie cunoscute aproximațiile $U_1^j, \ldots, U_r^j, \lambda_1^j, \ldots, \lambda_p^j$. Așa cum s-a procedat și în varianta *A*, se integrează sistemul (10) „direct" cu funcțiile $U_1^j, \ldots, U_r^j$, iar sistemul conjugat (11) „invers", cu condițiile-limită $\lambda_1^j, \ldots, \lambda_p^j$, $\psi_{P+1}(\tau), \ldots, \psi_n(\tau)$. Noua funcție U^{j+1} se obține prin operația (12); aproximația U^{j+1} se va obține cu relația:

$$U_k^{j+1} = T_k\left(U_1^j, \ldots, U_r^j, \lambda_1^j, \ldots, \lambda_p^j\right) \qquad (17)$$
$$k = 1, \ldots, r\,.$$

Spre deosebire de varianta *A*, operatorul *T* din formula (17) reflectă perechea U^j, λ^j, constînd din funcția U^j și vectorii coeficienților λ^j din funcția U^{j+1}. În acest caz, rezolvarea problemei cu λ^j fixat se reduce la rezolvarea sistemului de ecuații:

$$U_k = T_k\left(U_1, \ldots, U_r, \lambda_1^j, \ldots, \lambda_p^j\right) \qquad (18)$$

unde se poate aplica metoda Wolfe modificată. Evident, în această interpretare, valorile finite ale variabilelor $x_k(\tau)$, $(k = 1, \ldots, P)$ sînt funcții oarecare ale coeficienților λ_k și la valori arbitrare pentru λ_k^j, condițiile (13), în general vorbind, vor fi îndeplinite, cînd se obține soluția sistemului (18). De aceea, sistemul (18) trebuie rezolvat cu noi valori λ_k^{j+1}, alese astfel, încît, oricare ar fi norma vectorului, $\gamma = x(\tau) - a$ să se micșoreze.

Pentru căutarea vectorului λ se pot utiliza diverse metode (de exemplu metoda celei mai mici deplasări, metoda Fletcher — Powell etc.). În particular, dacă există o singură condiție (13), pentru găsirea lui λ se poate utiliza metoda selectării sau metoda numerelor Fibonacci în intervalul $[-I_1, I_2]$.

Se observă că aproximația inițială $U_1^0, \ldots, U_r^0$ se alege similar ca în problema A, iar la aproximațiile inițiale, pentru coordonatele vectorului λ se pot lua valori egale cu mărimile corespunzătoare $\psi_1(\tau), \ldots, \ldots, \psi_p(\tau)$, determinate pentru problema A.

Exemplu

Se examinează două reacții consecutive, care au loc într-un reactor ideal:

$$A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C,$$

x_1, x_2 fiind concentrațiile (moli/l) ale materiei prime *A* și a produsului finit B, respectiv. Procesul de transformare este descris de sistemul de ecuații:

$$\frac{dx_1}{dt} = -K_1 x_1 \qquad 0 \leqslant t \leqslant \tau = 10 \text{ min.}$$

$$\frac{dx_2}{dt} = K_1 x_1 - K_2 x_2 \qquad \begin{matrix} x_1(0) = 0{,}95 \\ x_2(0) = 0{,}05 \end{matrix}$$

$K_1 = K_{10} \exp.\ (-E_1/RT)$; $K_2 = K_{20} \exp.\ (-E_2/RT)$

$K_{10} = 0{,}531 \cdot 10^{11}\ \text{min}^{-1}$; $K_{20} = 0{,}461 \cdot 10^{18}.\ \text{min}^{-1}$;

$E_1 = 18\,000$ Kal/mol; $E_2 = 30\,000$ Kal/mol;

$R = 1{,}98 \dfrac{\text{Kal}}{\text{mol } °K}$; $\qquad 330°K \leqslant T \leqslant 360°K$

Tabela 1

CONVERGENȚA PROCESULUI ITERATIV PENTRU PROBLEMA A

Nr. iterației	U_1	U_2	U_3	U_4	U_5	U_6	U_7	U_8	U_9	U_{10}	$X_2(\tau)$
0	0,972	0,972	0,972	0,972	0,972	0,972	0,972	0,972	0,972	0,972	0,576
3	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,480
6	0,951	0,951	0,951	0,951	0,951	0,956	0,959	0,959	0,959	0,960	0,669
10	0,968	0,960	0,955	0,958	0,951	0,953	0,934	0,954	0,958	0,954	0,676
14	0,978	0,962	0,956	0,958	0,952	0,952	0,950	0,948	0,948	0,948	0,679

Tabela 2

DEPENDENȚA SOLUȚIEI OPTIME DE PARAMETRUL λ

λ	$X_1(\tau)$	$X_2(\tau)$	U_1	U_2	U_3	U_4	U_5	U_6	U_7	U_8	U_9	U_{10}	Precizia
0	0,1948	0,6724	0,9934	0,9514	0,9475	0,9451	0,9433	0,9419	0,9408	0,9399	0,9392	0,9386	0,0630
0,05	0,2251	0,6700	0,9789	0,9548	0,9486	0,9452	0,9430	0,9414	0,9401	0,9388	0,9378	0,9368	0,0456
0,5	0,2643	0,6539	0,9742	0,9506	0,9448	0,9416	0,9391	0,9372	0,9358	0,9346	0,9335	0,9326	0,0133
0,55	0,2743	0,6486	0,9725	0,9522	0,9488	0,9412	0,9402	0,9391	0,9263	0,9295	0,9297	0,9295	0,0513
0,6	0,3036	0,6320	0,9684	0,9564	0,9395	0,9413	0,9334	0,9340	0,9336	0,9226	0,9237	0,9237	0,0516
0,65	0,3146	0,6252	0,9694	0,9552	0,9305	0,9332	0,9332	0,9315	0,9300	0,9287	0,9277	0,9268	0,0518
0,7	0,3362	0,6117	0,9681	0,9446	0,9380	0,9340	0,9312	0,9291	0,9274	0,9261	0,9250	0,9240	0,0226
—0,25	0,1412	0,6739	0,9877	0,9687	0,9643	0,9484	0,9504	0,9503	0,9500	0,9493	0,9488	0,9484	0,0563
—0,5	0,1217	0,6655	0,9896	0,9721	0,9553	0,9574	0,9563	0,9550	0,9540	0,9531	0,9524	0,9520	0,0604
—1,0	0,1033	0,6514	0,9945	0,9717	0,9647	0,9608	0,9584	0,9566	0,9553	0,9543	0,9535	0,9528	0,0417

Trebuie găsită o funcție $T(t)$, astfel încît $F[x_1(\tau), x_2(\tau)] = x_2(\tau)$ să ia valoarea maximă. Pentru comoditatea calculelor, în locul funcției $T(t)$ se va considera funcția $U(t) = \frac{T(t)}{360}$, $(U(t) \leqslant 1)$.

Sistemul conjugat va fi:

$$\frac{d\psi_1}{dt} = K_1\psi_1 - K_1\psi_2; \quad \frac{d\psi_2}{dt} = K_2\psi_2.$$

Condițiile-limită pentru $\psi(t)$ în problema A sînt: $\psi_1(\tau) = 0$, $\psi_2(\tau) = 1$, iar în problema B $x_1(\tau) = a$, deoarece $\psi_1(\tau)$ este liber, $\psi_2(\tau) = 1$, funcția $H = K_1x_1(\psi_2 - \psi_1) - K_2x_2\psi_2$.

Intervalul $0 \leqslant t \leqslant \tau$ se împarte în zece părți, integrarea se face cu ajutorul metodei Runge Kutta, iar procesul de iterare se efectuează cu $m = 1$, adică după două puncte. Pentru maximalizarea lui H se utilizează metoda selectării cu memorarea valorii maxime în intervalul U fixat. Rezultatele calculului în varianta 1 sînt redate în tabela 1.

La rezolvarea variantei B s-au considerat $\varepsilon = 0{,}1$; $I_1 = 1$; $I_2 = 0{,}7$. Rezultatele calculului sînt redate în tabela 2.

Din tabela 2 rezultă că valoarea finală a variabilei $x_1(\tau)$ este o funcție monoton crescătoare în intervalul considerat de variație al lui λ. Pentru $x_1(\tau)$ dat, care nu corespunde cu valoarea din tabela 2, regimul optim poate fi găsit prin interpolare. În ultima coloană a tabelei 2 este arătată precizia soluției obținute.

Bibliografie

1. Nagiev, M. F. Material Balance în Complex and Multistage Recicle Chem. Processes. În: Chem. Eng. Progr., **53**, nr. 6, 1957.
2. Rosen, E. M. A Machine Computation Method for Performing Material Balances. În: Chem. Eng. Progr. **58**, nr. 10, 1968.
3. Himmelblau, D. M. Decomposition of Large Scale Systems. În: Chem. Eng. Sci., **21**, nr. 5, 1966.
4. Ostrovski, G. M. și Volin, Iu. M. O rasciote slojnâh himico-tehnologicesckin shem. În: Teoreticeskii osnovî himiceskoi tehnologii **III**, nr. 6, 1969.
5. Broyden, C. G. A Class of Methods for Solving Nonlinear Simultaneous Equations. În: Mathematics of Computations **19**, nr. 92, 1965.
6. Wolfe, Secant Method for Simultaneous Nonlinear Equations. În: Com. A.C.M., **2**, dec. 1969.
7. Rozenbrok, Vicislitehnie metodî dlea injenerov – himicov. Izdatelstvo Mir, 1968.
8. Crîlov, I. A. și Cernousko, F. A. O metode posledovatelnîh priblijenii dlea reșenia zaddei optimalnogo upravlenia. În: Jurnal vicislitelnoi matematiki i matematiceskov fiziki, **2**, nr. 6, 1962.
9. Ostrovski, G. M. și Volin, Ju. M. Metodî optimizații himiceskih reactorov Izdatelstvo Himia, 1967.
10. * * * Metodî optimijații s prilojeniami c mehanike kosmicescogo poleta, red. I. Leitman, Izdatelstvo Nauka, Moscova, 1965.

ABONAȚI-VĂ LA NOUA PUBLICAȚIE DE SPECIALITATE

REVISTA DE COROZIUNE

organ al Ministerului Industriei Chimice, Ministerul Petrolului și Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România.

Publicație trimestrială în 64 pagini, costul unui abonament anual Lei 150

Abonamentele se primesc pe adresa: CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI PETROLIERE, București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, sectorul I, telefon 14.72.10/int.176 în contul de virament nr. 640.301.14, Banca Națională a Republicii Socialiste România, Filiala Sectorului I.

V. Marinoiu, D. Duţă, C. Fabian

STABILIREA PE CALE STATISTICĂ A MODELELOR PROCESELOR COMPLEXE UTILIZÎND PROCEDEUL SCHIMBURILOR

Activitatea de conducere vizînd atingerea unor indici optimali pentru procesele industriale complexe implică, în cele mai multe cazuri, cunoaşterea modelelor acestor procese. Este cunoscut că determinarea modelelor proceselor industriale se poate face analitic, experimental sau prin îmbinarea acestora. Modalitatea analitică de stabilire a modelelor proceselor trebuie privită, în general, doar ca o posibilitate, ca o sursă de informaţii preţioase pentru faza iniţială de stabilire a formei expresiilor matematice ale modelelor determinate experimental. Dintre metodele experimentale, cele statistice cunosc în prezent o aplicabilitate mare, realizările industriale de stabilire a modelelor şi de utilizare a acestora în optimizarea proceselor, atît cît este cunoscut autorilor, avînd la bază utilizarea acestora [2—4].

În cadrul metodelor statistice, se pare că procedeul schimburilor, propus de B. Wiezorke în anul 1967 [1], este foarte eficace în obţinerea „celei mai bune" ecuaţii de regresie. Autorii prezentei lucrări au elaborat un program de calcul pentru acest procedeu, pe care l-au utilizat cu succes la determinarea modelului în regim static al reactoarelor chimice ale unei instalaţii petrochimice.

Procedeul schimburilor

Considerînd vectorul mărime de intrare de componente x_i $(i = 1,2, \ldots, p)$ al unui proces şi vectorul mărime de ieşire de componente y_i $(i = 1,2, \ldots, r)$, se caută dependenţa $y_i = y_i(x_1, x_2, \ldots, x_p)$. În ipoteza liniarităţii modelului matematic al procesului, analiza de regresie liniară multiplă pune la dispoziţie procedee pentru obţinerea relaţiilor de dependenţă sub forma:

$$y_i = a_{0i} + \sum_{j=1}^{p} a_{ij} x_j, \quad i = 1, 2, \ldots, r \tag{1}$$

Analiza de regresie permite abordarea următoarelor probleme: determinarea coeficienţilor a_{ij} cu metoda celor mai mici pătrate, descrierea dependenţei şi a acţiunii fiecărei mărimi de intrare prin indicatori statistici, verificarea semnificaţiei mărimilor de intrare şi determinarea „celei mai bune" ecuaţii de regresie. Este importantă definirea noţiunii de „cea mai bună" ecuaţie de regresie.

Se consideră mulţimea P a componentelor vectorului mărime de intrare:

$$P = \{x_j \mid x_1, x_2, \ldots, x_p\}. \tag{2}$$

Prin ecuaţie de regresie se înţelege o expresie matematică liniară conţinînd q componente ale vectorului x $(0 \leqslant q \leqslant p)$. Mulţimea Q a tuturor ecuaţiilor de regresie în care intră A_r componente ale vectorului x este definită prin:

$$Q = \{A_r \mid A_r \subseteq P\}. \tag{3}$$

Considerînd siguranţa statistică $S(x_j, A_r)$ şi limita sa inferioară acceptată S_0, se defineşte submulţimea Q^* a acelor ecuaţii de regresie, care conţin numai componente x_j semnificative:

$$Q \supseteq Q^* = \{A_r \mid S(x_j, A_r) \geqslant S_0,\ x_i \in A_r\} \tag{4}$$

Verificarea semnificaţiei componentelor vectorului x se face, de exemplu, cu ajutorul testului t (Student). Valoarea lui t_j pentru ipoteza zero, avînd în vedere componenta x_j aflată în ecuaţia de regresie, se determină cu relaţia:

$$t_j^2 = \frac{\Delta B_j}{1 - B} (N - q - 1) \tag{5}$$

în care:

B — reprezintă coeficientul de determinaţie totală corespunzător nivelului j;
ΔB_j — variaţia coeficientului de determinaţie totală datorată introducerii componentei x_j în ecuaţia regresie;
N — numărul de experienţe;
q — numărul componentelor x_j aflate în ecuaţia de regresie.

Dacă t_j calculat cu relaţia (5) este mai mare decît valoarea t_0 fixată corespunzător nivelului de semnificaţie S_0, atunci componenta x_j este semnificativă.

Cea mai bună ecuaţie de regresie A_s din submulţimea Q^* se defineşte a fi aceea pentru care abaterea medie pătratică S este minimă:

$$S(A_s) = \min_{A_r \in Q^*} (S(A_r)) \tag{6}$$

Abaterea medie pătratică a valorilor măsurate experimental faţă de cele rezultate din ecuaţia de regresie, pentru componenta y_i a vectorului mărime de ieşire, se calculează cu relaţia:

$$S_j = S_{0i} \sqrt{(1 - B) \frac{N - 1}{N - q - 1}}. \tag{7}$$

în care S_{0i} reprezintă abaterea medie pătratică a valorilor măsurate experimental pentru componenta y_i.

Din analiza ecuaţiei (5) rezultă dificultatea determinării celei mai bune ecuaţii de regresie. Această

dificultate este generată de prezența în expresia lui t_j a coeficientului B, a cărui valoare depinde în mod direct de variabilele aflate în ecuația de regresie. De aici rezultă, faptul că semnificația unei componente x_j depinde nu numai de influența ei asupra componentei y_i a vectorului mărime de ieșire, ci și de celelalte componente x_j incluse în ecuația de regresie. Față de această dificultate, cît și de alte dificultăți care intervin la acest gen de calcule, s-au dovedit eficace acele metode la care, fiecare pas din algoritm constă din introducerea în ecuație sau din scoaterea din ecuație a unei componente x_j. Un asemenea pas este astfel efectuat încît să rezulte o variație cît mai mare ΔB_j a coeficientului de determinație totală B, ceea ce corespunde unei abateri medii pătratice S_i cît mai mici, [relația (7)].

Ținînd seamă de aceste observații, în literatura de specialitate se întîlnesc mai des două procedee care vizează obținerea celei mai bune ecuații de regresie în sensul arătat. Primul este denumit *procedeul creșterii maxime a coeficientului de determinație totală B* și costă în introducerea, pas cu pas, a componentelor x_j în ecuație, însoțită de verificarea semnificației. Calculul se întrerupe atunci cînd se întîlnește o variabilă x_j nesemnificativă. Cel de-al doilea, numit *procedeul scăderii minime a coeficientului de determinație totală*, pornește de la ecuația de regresie care conține toate cele p componente ale vectorului x și apoi scoate din ecuație, pas cu pas, pe baza criteriul scăderii minime a coeficientului B, variabilele x_j. Calculul se întrerupe atunci cînd în ecuația de regresie au rămas numai variabile semnificative.

Datorită neajunsului indicat, dependența coeficientului B de variabilele incluse deja în ecuația de regresie, și cu aceasta și a semnificației acestor variabile, cele două metode nu duc întotdeauna la același rezultat.

În lucrarea sa [1], Wiezorke a propus o îmbunătățire, care se poate aplica în cazul ambelor procedee. Îmbunătățirea constă în faptul că la fiecare nouă introducere de variabilă în ecuație, deci la fiecare pas, se verifică dacă o schimbare a oricărei componente x_j, aflată deja în ecuația de regresie, cu oricare variabilă x_k neinclusă încă în ecuația de regresie, nu duce la o mărire ΔB_{jk} a coeficientului de determinație totală. Această variație se calculează cu relația:

$$\Delta B_{jk} = \frac{2C_{ij}C_{ik}C_{jk} - C_{ik}^2 C_{jj} - C_{ij}^2 C_{kk}}{C_{jk}^2 - C_{ij}C_{kk}} \tag{8}$$

în care:

- i este indicele componentei y_i a vectorului mărime de ieșire;
- j — indicele componentei x_j aflată în ecuația de regresie;
- k — indicele componentei x_k cu care se face schimbul.

Termenii din partea dreaptă a expresiei reprezintă elemente ale matricei C generată din coeficienții de corelație și din care, prin transformări succesive, se determină coeficienții a_{ij} ai ecuației de regresie (1).

Dacă în ecuația de regresie sînt conținute q variabile, există q (p—q) posibilități de schimb. La acest stadiu se verifică dacă există schimburi ce generează variații ΔB_{jk} pozitive. Dacă nu este generată nici o variație pozitivă, atunci, după metoda inițial aleasă, se trece la treapta ($q + 1$), respectiv la treapta (q—1). La acest nivel se caută cea mai mare variație ΔB_{jk} generată, și apoi se face schimbul între cele două variabile x_j și x_k. După aceasta se verifică în continuare dacă există schimburi ce generează variații ΔB_{jk} pozitive. Numai după ce toate schimburile conduc la variații ΔB_{jk} negative se trece la treapta ($q + 2$), respectiv (q—2). În aceasta constă esența procedeului schimburilor.

În continuare, se prezintă desfășurat matricea C asociată generării ecuației regresive. Această matrice este simetrică:

$$C = \begin{bmatrix} C_{00} & C_{01} & C_{02} \ldots C_{0p} \\ C_{01} & C_{11} & C_{12} \ldots C_{1p} \\ C_{02} & C_{12} & C_{22} \ldots C_{2p} \\ \vdots & \vdots & \vdots \quad \vdots \\ C_{0p} & C_{1p} & C_{2p} \ldots C_{pp} \end{bmatrix}, \tag{9}$$

fiind inițial construită din coeficienții de corelație simpli, calculați pe baza datelor experimentale $x_{j\nu}$ ($i = 1,2,\ldots,p$; $\nu = 1,2,\ldots,N$), pentru vectorul de intrare, cuplate pentru fiecare ecuație de regresie cu una din coloanele datelor $y_{j\nu}$ ($i = 1,2,\ldots,r$; $\nu = 1,2,\ldots N$) ale vectorului mărime de ieșire. Coeficienții de corelație simpli ai componentelor y_i sînt trecuți, pentru fiecare ecuație de regresie, pe linia și coloana notate cu 0.

La fiecare pas generator al ecuației de regresie, matricea C se modifică prin următorul operator pivot:

$$\begin{aligned} C_{ij} &:= C_{ij} - \frac{C_{im}C_{kj}}{C_{km}} && \text{pentru toți } i,j \neq \text{m} \\ C_{im} &:= \frac{C_{im}}{|C_{mm}|} && \text{pentru toți } i \neq \text{m} \\ C_{mj} &:= \frac{C_{mj}}{|C_{mm}|} && \text{pentru toți } j \neq \text{m} \\ C_{mm} &:= -\frac{1}{C_{mm}}. \end{aligned} \tag{10}$$

Aplicarea acestui operator înseamnă introducerea în ecuația de regresie a variabilei x_m, atunci cînd m este indicele unei variabile ce nu se găsește în ecuație, scoaterea din ecuația de regresie a variabilei x_m, atunci cînd m este indicele unei variabile ce se găsește în ecuație. Deci, fiecărui pas de elaborare a ecuației de regresie îi este asociată o matrice C. Dacă se presupune, că ecuația de regresie conține q variabile și dacă se dorește introducerea în ecuație a unei noi variabile, deci efectuarea unui nou pas, atunci se determină creșterile coeficientului de determinație totală pe care le-ar produce variabilele neincluse în ecuație:

$$\Delta B_k = \frac{C_{0k}^2}{C_{kk}}, \quad k = j_{q+1},\ j_{q+2}, \ldots j_p \tag{11}$$

și se alege variabila care generează ΔB_k maxim. După stabilirea variabilei asociate lui ΔB_k maxim se aplică operatorul pivot (10) asupra matricii și apoi

se determină coeficienţii ecuaţiei de regresie pentru cele $(q + 1)$ variabile conţinute cu relaţia:

$$a_k = \frac{S_0}{S_k} C_{0k} \qquad (12$$

unde S_0 şi S_k sînt abaterile medii pătratice ale componentei y_i, respectiv componentei x_j, calculate cu ajutorul datelor experimentale.

Programul

În figura 1 sînt reprezentate fazele principale ale programului elaborat pe baza procedeului schimburilor. La început se citesc datele, se fac transformările necesare pentru termenii neliniari, se calculează coeficienţii de corelaţie simpli, se citesc nivelurile de semnificaţie şi indicii variabilelor ce candidează la alcătuirea ecuaţiei de regresie. Iniţial programul funcţionează după procedeul creşterii maxime a coeficientului de determinaţie totală B ($W = 0$) pînă cînd în ecuaţie au fost introduse toate variabilele ($q = p$), iar după aceea, după procedeul scăderii minime a coeficientului de determinaţie totală B, în sens invers, pînă cînd $q = 0$. În cadrul fiecărui procedeu se efectuează acele schimburi care generează variaţii pozitive ΔB_{jk} ale determinaţiei totale.

În program este prevăzută posibilitatea imprimării fie numai a celei mai bune ecuaţii de regresie, fie a tuturor formelor ecuaţiei de regresie corespunzătoare fiecărui pas. De asemenea programul permite determinarea ecuaţiilor de regresie pentru toate cele r componente ale vectorului mărime de ieşire y. Acest aspect este specific proceselor complexe la care vectorul mărime de ieşire este multidimensional.

Cu acest program se pot elabora ecuaţii de regresie care pot conţine pînă la 30 de variabile, prezentate atît sub forma liniară, cît şi neliniară. În afară de forma pătratică, programul permite şi transformările $1/x_j$, exp x_j şi log x_j, ceea ce este foarte util în stabilirea unor ecuaţii transcendente care pot prinde mai fidel anumite procese neliniare.

Ca structură, programul este compus dintr-un program principal şi două subprograme. Programul principal conţine operaţiile de pregătire a datelor experimentale constînd din efectuarea transformărilor neliniare dorite şi din elaborarea matricii coeficienţilor de corelaţie simpli. Subprogramul WIEZOR conţine procedeul schimburilor efectiv, iar subprogramul OPIVOT conţine operatorul pivot de transformare a matricii la introducerea şi la scoaterea variabilelor din ecuaţia de regresie.

Aplicarea procedeului schimburilor la un reactor chimic

Se consideră un reactor chimic tubular (fig. 2) în care au loc reacţii chimice de descompunere termică de forma:

$$\nu_{1j}\, A_{1j} \underset{k_{2j}}{\overset{k_{1j}}{\rightleftharpoons}} \nu_{2j}\, A_{2j} + \nu_{3j}\, A_{3j} + \ldots + \nu_{mj}\, A_{mj} \qquad (13)$$

$$j = 1, 2, \ldots, n$$

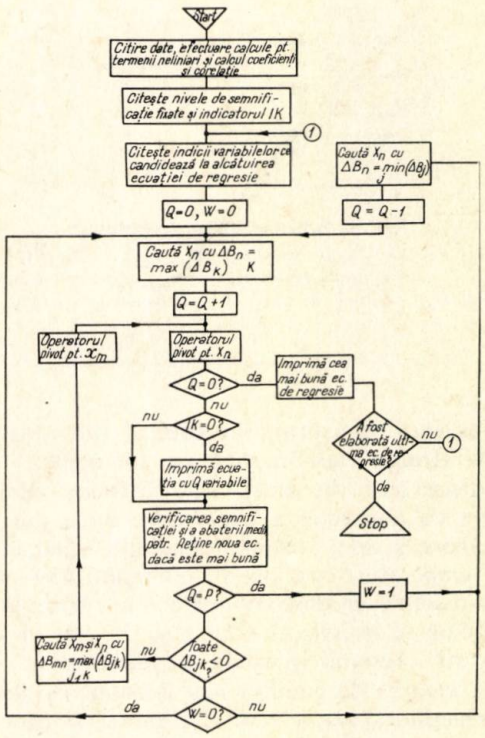


Fig. 1. Schema logică a programului:
Indicele j se referă la o variabilă aflată în ecuaţie, iar indicele k la o variabilă neaflată în ecuaţia de regresie.

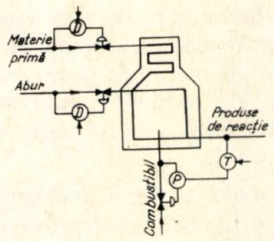


Fig. 2. Schema principală a reactorului de piroliză:
D — regulator de debit; P — regulator de presiune;
T — regulator de temperatură.

în care:

ν_{ij} $(i = 1,2, \ldots m)$ sînt coeficienţii stoichiometrici;

A_{1j} — reactanţii;

A_{ij} $(i = 2,3, \ldots, m)$ — produsele de reacţie;

k_{1j}, k_{2j} — constantele vitezelor de reacţie în cele două sensuri.

Aceste reacţii sînt endoterme, implicînd un consum apreciabil de căldură.

Reacţiile au loc cu mărirea numărului de moli, fapt pentru care procesul este avantajat de regimuri de funcţionare la presiuni mici.

Paralel cu formarea produselor de reacţie dorite, etilena şi propilena, au loc şi reacţii secundare care duc la formarea unor produse de reacţie colaterale nedorite şi la cocsarea pereţilor tuburilor.

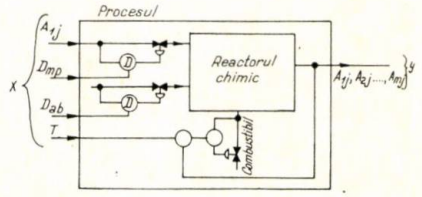


Fig. 3. Schematizarea procesului:
A_{1j} ($j = 1, 2, \ldots, n$) — reactanții, A_{2j}, A_{3j}, $\ldots$, A_{mj} ($j = 1, 2, \ldots, n$) — produsele de reacție, D_{mp} — debitul de materie primă; D_{ab} — debitul de abur; T — temperatura la ieșirea din reactor.

Reactanții, constituiți în general din amestecuri gazoase (fracții etan-propan) sau amestecuri lichide de hidrocarburi (benzine), sînt introduși mai întîi în zona de convecție a cuptorului, unde are loc o preîncălzire, și apoi în zona de radiație, unde, atingîndu-se temperaturi cuprinse în intervalul 650—830°C, au loc reacțiile de descompunere. La intrare în zona de radiație se injectează abur (fig. 2), atît în scopul micșorării presiunii parțiale a reactanților, și cu aceasta crearea de condiții mai avantajoase desfășurării reacțiilor (13), cît și al diminuării procesului de formare a cocsului.

Pentru un asemenea proces chimic, vectorul mărime de ieșire y este constituit de compoziția amestecului produse de reacție-reactanți nereacționați la ieșirea din reactor, iar vectorul mărime de intrare este constituit din compoziția amestecului de reactanți la intrarea în reactor, debitul de materie primă, debitul de abur, temperatura și presiunea. În continuare va fi analizat modul în care vectorul mărime de intrare influențează asupra vectorului mărime de ieșire.

Debitul de materie primă influențează rezultatul reacției chimice prin faptul că determină în mod direct atît timpul de reacție (de staționare în reactor), cît și producția reactorului.

Temperatura influențează procesul prin constantele vitezelor de reacție:

$$K_j = K_0 \, e^{-\frac{E_j}{RT}}, \; j = 1, 2, \ldots, n, \qquad (14)$$

iar concentrațiile reactanților direct asupra vitezei de reacție.

În ceea ce privește presiunea, s-a arătat că procesul de descompunere ce se desfășoară după reacții chimice de tipul (13) este avantajat de presiuni joase. La acest tip de reactoare, variabila presiune nu se poate modifica în sensul unei mărimi de comandă, de acționare. Valoarea acesteia rezultă, fiind în funcție de presiunea de la ieșire din reactor, fixată de aspirația compresorului, și de pierderile de-a lungul reactorului.

După influența sa tehnologică, debitul de abur ar trebui ales cît mai mare; el este însă superior limitat de condiția de producție, de debitul total prin reactor, care este determinat prin raport cu diametrul tubului reactorului.

Avîndu-se în vedere componentele mărimii de intrare și ale mărimii de ieșire, schema reactorului prezentată în figura 2 poate fi pusă sub forma din figura 3. Pe această schemă este scoasă în evidență și noțiunea de proces, care, pe lîngă reactorul propriu-zis, conține și sistemele de reglare automată asociate.

Pentru simplificare, se presupune în cele ce urmează că amestecul de reactanți se compune numai din C_2H_6 și C_3H_8, iar amestecul de la ieșirea reactorului conține . . . , CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_3H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, ...

Una dintre cele mai dificile probleme care se pune în continuare este aceea a fixării limitelor inferioare și superioare de variație admise ale fiecărei componente a mărimii de intrare. Presupunînd că, pe baza considerentelor de producție și de securitate a instalației, a fost soluționată și această problemă, trebuie stabilit planul de experimentări. În scopul obținerii unui model matematic care să acopere întreg domeniul admis cu aceeași precizie, se caută a se face experimente în mod uniform pe intervalele de variație admise fiecărei componente x_j. Aceasta este asigurată prin planul factorial de experimentări, care constă din împărțirea fiecărui interval asociat componentelor x_j într-un număr egal de subintervale, să zicem m, și efectuarea tuturor celor m^p experimente, unde p este numărul componentelor vectorului x. Dacă numărul de experimente ce rezultă a fi efectuate este prea mare, nerealizabil practic, acesta fiind în general cazul proceselor complexe la care dimensiunea vectorului x este mare, atunci să alege aleator din cele m^p experimente un număr convenabil, realizabil practic.

Referindu-se la exemplul dat, în care se dorește obținerea etilenei din amestecul $C_2H_6 - C_3H_8$, și considerînd că drept componente ale vectorului x au rezultat temperatura T, debitul de materie primă D_{mp}, raportul abur-debit materie primă Dab/D_{mp} și raportul etan-propan C_2/C_3, la o împărțire a intervalelor fiecărei componente în trei segmente planul factorial de experimentări duce la $3^4 = 81$ experiențe. Vectorul y are în acest exemplu șapte componente, și anume concentrațiile din amestecul de la ieșirea reactorului, H_2, CH_4, C_2H_2, . . . , C_4H_{10}.

În urma prelucrării datelor cu programul prezentat, a rezultat modelul matematic al reactorului. În tabela 1 se prezintă ecuațiile rezultate pentru etilenă și propilenă, atît sub forma liniară, cît și cea pătratică. Ecuații asemănătoare s-au obținut și pentru celelalte cinci componente ale vectorului y.

Avîndu-se în vedere ecuațiile pentru C_2H_4 și C_3H_6 din tabelă, cît și celelalte ecuații rezultate pentru celelalte componente, se pot trage unele concluzii importante pentru activitatea de modelare a proceselor industriale complexe.

Din compararea ecuațiilor liniare cu cele neliniare, rezultă că cele liniare descriu destul de bine procesul în domeniul în care a fost definit. Aceasta rezultă atît din compararea valorilor coeficienților de determinație totală, cît și a coeficienților de variație (erorilor) pentru modelul liniar și pentru modelul pătratic. Motivarea acestui fapt constă în aceea că domeniul de variație admis al procesului, în spațiul celor patru dimensiuni ale vectorului x, fiind relativ mic, aproxi-

Tabela 1

Nr. crt.	Ecuaţia	Nivelurile de semnificaţie pentru care ecuaţia este valabilă	Coeficientul de determinaţie totală	Coeficientul de variaţie, (eroarea în %)	Observaţii
1	$y_{C_2H_4} = -a_0 + a_1T - a_2D_{mp} + a_4 \cdot (C_2/C_3)$	1, 2, 3, 4, 5	0,9584056	2,546029	1. $a_0, a_1, a_2, \ldots, a_{11}, a_{12}, \ldots, a_{44} > 0$ 2. Valorile nivelurilor de semnificaţie sînt în ordinea numerotării, în % 40; 10; 1; 0,1; 0,01
2	$y_{C_3H_6} = a_0 - a_1T + a_2D_{mp} + a_4 \cdot (C_2/C_3)$	1, 2, 3, 4, 5	0,9373863	4,974340	
3	$y_{C_2H_4} = a_0 - a_2D_{mp} - a_3 \cdot (D_{ab}/D_{mp}) - a_4 \cdot (C_2/C_3) + a_{12}T \cdot D_{mp} + a_{13}T \cdot (D_{ab}/D_{mp}) + a_{14}T \cdot (C_2/C_3) + a_{24}D_{mp} \cdot (C_2/C_3) + a_{33} \cdot (D_{ab}/D_{mp})^2 + a_{44} \cdot (C_2/C_3)^2$	1	0,9717514	2,194339	
4	$y_{C_2H_4} = a_0 + a_1T - a_{22}D_{mp}^2 + a_{44} \cdot (C_2/C_3)^2$	2, 3, 4, 5	0,9605721	2,478835	
5	$y_{C_3H_6} = -a_0 + a_1T - a_4 \cdot (C_2/C_3) - a_{11}T^2 + a_{12}T \cdot D_{mp} + a_{14}T \cdot (C_2/C_3) - a_{23} \cdot D_{mp}(D_{ab}/D_{mv}) - a_{24}D_{mp}(C_2/C_3) + a_{33} \cdot (D_{ab}/D_{mp})^2 + a_{44} \cdot (C_2/C_3)^2$	1	0,9486714	4,710201	
6	$y_{C_3H_6} = -a_0 + a_1T - a_{11}T^2 + a_{12}T \cdot D_{mp} - a_{24}D_{mp} \cdot (C_2/C_3)$	2	0,9430682	4,777522	
7	$y_{C_3H_6} = a_0 + a_{11}T^2 + a_{12}T \cdot D_{mp} - a_{24}D_{mp} \cdot (C_2/C_3)$	3, 4, 5	0,9405080	4,848751	

marea hipersuprafeţelor cu hiperplane este destul de bună. Acest rezultat are o importanţă practică deosebită, dacă se are în vedere faptul că în procesul de căutare a optimului este mult mai simplă operarea cu restricţii liniare decît cu restricţii neliniare.

În modelul liniar, indiferent de nivelul de semnificaţie, componenta (Dab/Dmp) a vectorului x nu este conţinută, ceea ce indică faptul că influenţa aburului asupra conversiei în etilenă, şi propilenă este redusă. Această componentă apare însă la modelul pătratic, care este mai cuprinzător decît cel liniar.

Dacă în program se dă valoarea 0 variabilei NV, atunci se imprimă toate variantele ecuaţiei de regresie, cu toate schimburile efectuate la nivelul diferiţilor paşi, începînd de la $q = 1$ pînă la $q = p$. Aceasta dă posibilitatea ca, la fixarea ecuaţiilor ce compun modelul, în afara indicatorilor statistici, să fie luate în considerare o serie de aspecte tehnologice ce nu pot fi exprimate întotdeauna de metodele statistice.

Concluzii

A fost prezentată metoda schimburilor pentru determinarea pe cale statistică a modelelor statice ale proceselor industriale complexe. Metoda expusă este însoţită de programul efectiv, scris în limbajul de programare FORTRAN. Pe baza prezentării unui exemplu, se reliefează posibilităţile mari pe care le oferă metoda schimburilor în activitatea de stabilire a modelelor statice de conducere a proceselor industriale complexe.

Bibliografie

1. Wiezorke, B. Auswahlverfahren in der Regressionsanalyse. În: Metrika, **12**, 1967.
2. Duţă, D. Fabian, C., Marinescu, E. şi Marinoiu, V. Metode şi programe statistice pentru modelarea proceselor tehnologice. Centrul de calcul economic şi cibernetică economică, Bucureşti, 1969.
3. Savas, E. S. Conducerea cu calculatoare a proceselor industriale. Ed. tehnică, Bucureşti, 1969.
4. Harders, H., Heller, G. şi Laurer, P. R. Erfahrungen bei der optimierenden Steuerung einer petrochemischen Synthese mit einem. Prozess rechner. În: Chemie Ingenieur Technik, **35**, Jahrgang nr. 6, 1963.

RECENZII

O. PIRINGER şi E. TĂTARU: **Cromatografia în fază gazoasă,** Ed. tehnică, Bucureşti, 1969, 290 p. format 205× 147 mm

Este binecunoscut faptul că metodele cromatografice şi, în special, cromatografia în fază gazoasă s-au impus ca preţios auxiliar în analiza calitativă şi cantitativă. În literatura noastră de specialitate, publicaţiile din acest domeniu sînt încă în număr redus. Din domeniul cromatografiei în fază gazoasă — în afară de articole apărute în periodice — există doar două lucrări: „Cromatografia gazelor" de M. Esayan şi E. Esayan (1957) şi o traducere din limba slovacă: „Practica cromatografiei de gaze" de M. Singliar (1963). Ca atare, apariţia unei lucrări moderne cu privire la cromatografia de gaze umple un gol resimţit.

Cartea autorilor Piringer şi Tătaru este destinată celor care lucrează în laboratoare de cercetare sau uzinale în probleme de analitică, adică chimiştilor şi inginerilor chimişti, fizicienilor, farmaciştilor etc.; de asemenea poate fi consultată de cadre didactice din facultăţi de specialitate. Materialul lucrării a fost cuprins în patru capitole.

Primul capitol, introductiv, se referă la clasificarea metodelor cromatografice, evoluţia lor şi principiul cromatografiei în fază gazoasă. Anexa la subcapitolul documentarea privind cromatografia în fază gazoasă ilustrează principalele surse de documentare în domeniu.

Al doilea capitol se referă la teoria cromatografiei în fază gazoasă, respectiv la parametri de reţinere şi termodinamica cromatografiei, dinamica cromatografiei şi eficacitatea coloanei de separare, rezoluţia şi optimizarea proceselor de separare cromatografică, programarea temperaturii şi a debitului de eluent, faza mobilă, suportul fazei staţionare, faza staţionară lichidă, faza staţionară solidă, analiza calitativă şi analiza cantitativă. Prin aceste noţiuni, cititorul este pregătit pentru înţelegerea literaturii de specialitate şi capătă o bază de cunoştinţe necesare abordării unor probleme de practică cromatografică. De altfel, acest capitol prin structura lui, are chiar el însuşi numeroase aspecte practice.

Al treilea capitol se referă la practica cromatografiei în fază gazoasă. Sînt prezentate şi discutate coloanele cromatografice, detectările, introducerea probei şi aparatura auxiliară, adică condiţiile de lucru care duc la o separare optimă. După cum, cap itolul privind teoria cromatografiei în faza gazoasă prezintă o serie de aspecte practice, tot aşa şi capitolul privind practica cromatografiei în fază gazoasă are o serie de aspecte teoretice. Aplicaţiile cromatografiei în fază gazoasă (analitice şi neanalitice) formează conţinutul capitolului patru. Desigur, faţă de domeniul vast de aplicaţii, în lucrare s-au dat numai cîteva exemple mai reprezentative şi care au contingenţă cu materialul expus în capitolele precedente.

O bibliografie de cărţi şi articole, adusă la zi (pînă în 1968) ajută celor care doresc să-şi completeze cunoştinţele dobîndite. Foarte utile sînt şi anexele la lucrare, care se referă la o nomogramă pentru calculul indicelui de reţinere, tabele de diferiţi indici de reţinere (pe scalan, polietilenglicol, dinonilftalat etc.), proprietăţile unor suporturi, faze staţionare lichide, selectivitatea unor faze staţionare faţă de diferite separări ş.a.

I. M. KORENMAN, **Chimia analitică a concentraţiilor mici** (trad. din lb. rusă), Ed. tehnică, 1969, 165 p., format 205 × 135 mm.

Analiza chimică cantitativă a amestecurilor conţinînd anumite elemente în cantităţi foarte mici (pînă la 10^{-17}%) s-a impus în ultimii ani ca o ramură importantă şi deosebit de actuală a chimiei analitice. Acest fapt este legat de necesitatea tot mai mare de a doza elementele din „amestecuri microscopice" ca urmare a dezvoltării pe care geochimia, cosmochimia, biochimia, electrotehnica (mai ales producţia de semiconductoare) etc., o cunosc în zilele noastre. Aceste necesităţi au dus la o creştere importantă a exigenţelor faţă de sensibilitatea metodelor analitice, precum şi la elaborarea unei tehnici de lucru specifice.

Traducerea lucrării lui I. M. Korenman este prima carte apărută la noi care tratează această problemă. Cartea reprezintă o selecţie a datelor de literatură — de altfel foarte vaste — existente, avînd caracterul unei monografii cu o bogată bibliografie. Prin specificul ei, ea se adresează chimiştilor care lucrează în institutele de cercetări şi în laboratoarele uzinale, precum şi studenţilor din institutele chimice de învăţămînt superior.

După o introducere care tratează mai ales problema actualităţii domeniului şi aspecte legate de particularităţile metodelor de decelare şi determinare cantitativă a elementelor în soluţii foarte diluate (mult sub 10^{-3} mol/l) în prezenţa unor cantităţi mari din alte substanţe, se trece la tratarea materialului, împărţit în şase capitole. Primele două capitole prezintă mai ales aspectele teoretice legate de particularităţile soluţiilor foarte diluate şi de sensibilitatea reacţiilor şi a metodelor în chimia analitică a concentraţiilor mici. Sub o formă concisă, dar clară, sînt tratate problemele specifice legate de gradul de disociere, tăria ionică, gradul de hidroliză, precum şi principalele tipuri de reacţii (de precipitare, culoare, fluorescenţă etc.) şi metode de identificare şi dozare (titrimetrice, radiochimice, polarografice, spectrofotometrice etc.).

Aceste două capitole asigură cărţii un puternic caracter didactic, uşurînd mult înţelegerea materialului aplicativ, tratat în continuare.

Capitolele III şi IV cuprind metodele utilizate pentru concentrarea soluţiilor foarte diluate, precum şi probleme legate de stabilitatea acestora. Alături de metodele uzuale sînt menţionate: coprecipitarea, cementarea, concentrarea pe oxiceluloză etc., cu exemple aplicative interesante, redate sub forma unor „scheme de separare", unde concentrarea soluţiei în anumite elemente se realizează concomitent cu separarea altora — scheme deosebit de utile în practica analitică (concentrarea soluţiilor diluate în Ni, Ga, exemple de extracţii succesive etc.).

Ultimele două capitole tratează sursele de erori prin pierderi, datorită evaporării, calcinării şi impurificării din exterior datorită poluării atmosferei, precum şi principalele metode de purificare a reactivilor şi dizolvanţilor utilizaţi în chimia analitică a concentraţiilor mici.

Bibliografia indicată la fiecare capitol este vastă, ea constînd atît din tratate de chimie analitică, cît şi din articole originale.

Considerăm că s-ar fi uşurat parcurgerea cărţii dacă aceasta ar fi fost prevăzută cu un index de subiecte. Oricum însă, claritatea expunerii asigură accesibilitatea.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Silber, Teil A2 **(Manualul lui Gmelin de chimie anorganică. Argintul, partea A2)** ed. a 8-a complet prelucrată, Verlag Chemie GMBH Weinheim/Bergstr., XVI + 350 p. format 250× 165 mm.

În continuarea primei părţi a volumului „Argintul" din manualul lui Gmelin de chimie anorganică (prezentat în Revista de chimie nr. 4, 1970, p. 240) a apărut recent partea A2, care, de asemenea, se referă numai la elementul argint. Astfel, după menţionarea foarte pe scurt a poziţiei elementului în sistemul periodic şi a stărilor sale de oxidare, se trece în mod detaliat la tehnologia şi obţinerea argintului prezentîndu-se procedeele de obţinere din minereuri şi concentrate pe cale pirometalurgică, hidrometalurgică şi prin amalgamare, apoi obţinerea argintului brut din nămolurile anodice şi prin electroliza topiturilor, procedeele de purificare a argintului brut, precum şi cele de recuperare din deşeuri, prafuri, concentrate, băi fotografice etc., de asemenea sînt indicate posibilităţile de obţinere a argintului în diferite forme, ca: pulbere, burete, vată, fire, filme, membrane.

O altă parte a volumului este destinată izotopilor argintului, respectiv obţinerii, separării şi îmbogăţirii de izotopi de argint, precum şi proprietăţilor acestora. În continuare se trece la un capitol referitor la atomi şi molecule de argint, cu numeroase indicaţii asupra caracteristicilor şi spectrelor optice şi de raze X.

Mai mult de jumătate din volum este rezervată proprietăţilor fizice ale argintului, respectiv proprietăţilor cristalografice, mecanice şi termice, electrice şi magnetice, precum şi optice.

Caracteristic manualului lui Gmelin, bibliografia este extrem de completă şi adusă la zi — pînă în anul 1968 şi uneori chiar începutul anului 1969 — ceea ce este o chezăşie şi a prezentării materialului în lumina celor mai moderne cunoştinţe şi teorii. Tot comun celorlalte volume este o tablă de materie suplimentară în limba engleză, precum şi subtitlurile adnotate, în aceeaşi limbă, la marginea textului — contribuţii de documentare pentru cei care nu posedă perfect limba germană.

G. Baiulescu şi P. Mărcuţă

ASPECTE REFERITOARE LA STUDIILE ASUPRA POLUĂRII ATMOSFEREI

Caracteristicile generale ale poluării

Epoca noastră, epocă de dezvoltare explozivă a ştiinţei, a industriei şi, în general, a tuturor activităţilor umane, prezintă, pe lîngă imense realizări materiale şi spirituale, şi tendinţe de perturbare sub diferite forme a echilibrului natural al vieţii, perturbări cu repercusiuni directe şi indirecte asupra omului. Un asemenea factor este poluarea atmosferei, care capătă pe zi ce trece o pondere tot mai mare.

Diferite substanţe gazoase sau sub formă de soli răspîndite în atmosferă, datorită unor activităţi umane, industrie, transporturi etc. şi împrăştiate apoi de către factorii meteorologici pe zone mai mult sau mai puţin întinse, pot perturba, datorită nocivităţii lor, viaţa animală şi vegetală, se pot interfera în bunul mers al unor procese industriale etc., aducînd o serie de prejudicii.

Repercusiunile economice se cifrează prin pierderi enorme, putîndu-se cita 250 mil. lire pe an, în Anglia (1954), şi 7,5—11 miliarde dolari în S.U.A. (1962). Se pot cita, de asemenea, cazuri cînd creşteri mari ale nivelului de poluare au dus la o creştere apreciabilă a numărului de decese umane (Liège, 1930, Donora, 1948, Londra, 1952 şi 1962 [1]).

Ţinînd seama de faptul că gravitatea aspectelor problemei creşte pe zi ce trece, în toate ţările industriale se caută, prin intermediul diferitelor instituţii de stat, căi pentru limitarea creşterii poluării atmosferei, căi bazate, în principal, pe cercetări referitoare la alegerea unor metode optime de măsurare a nivelului de poluare, la crearea unor dispozitive şi tehnici cît mai bune pentru reţinerea impurităţilor etc., toate acestea încadrate într-o formă legală adecvată.

De asemenea în cazul poluării atmosferei trebuie menţionată şi poluarea cu substanţe radioactive şi cu mirosuri, aspecte ce nu vor fi considerate în materialul de faţă.

Surse de poluare

Substanţele ce pot fi considerate ca poluanţi, multiple ca număr, sînt emise în atmosferă de o serie de surse, care, în linii mari, pot fi clasificate astfel:

1) arderea combustibililor;
2) arderea resturilor menajere;
3) industria chimică;
4) industria metalurgică;
5) industria prelucrării produselor minerale;
6) industria de prelucrare şi de rafinare a petrolului;
7) industria uşoară şi alimentară;
8) industria celulozei şi a hîrtiei;
9) industrii ce folosesc solvenţi şi comerţul cu produse petroliere;
10) transporturi.

Aceste tipuri de surse, în linii mari, emit în atmosferă substanţe poluante după cum urmează:

1. Arderea combustibililor, proces larg răspîndit, emite în funcţie de tipul de combustibil astfel:

a. Combustia cărbunelui [2, 3, 4] dă o emisie de particule solide: carbon, bioxid de siliciu, trioxid de aluminiu, trioxid de fier, şi substanţe gazoase: oxid de carbon, aldehide, hidrocarburi, oxizi de azot, oxizi de sulf. Cantitatea de substanţă emisă este în funcţie de tipul de cărbune, de tipul de ardere şi de calitatea utilajului folosit.

b. Arderea gazelor naturale [2] duce la emisia oxidului de carbon, a oxizilor de azot, a bioxidului de sulf, a aldehidelor, a diverselor substanţe organice, a particulelor solide etc.

c. Arderea păcurii [2 şi 5] duce la emisia de aldehide, hidrocarburi, oxid de carbon, bioxid de azot, bioxid de sulf, trioxid de sulf şi particule solide. Nivelul de emisie este legat în mare măsură, printre alţi factori, de tipul de păcură folosit.

2. Arderea resturilor menajere [2] duce la degajarea de particule solide şi de compuşi gazoşi, ca: amoniacul, aldehidele, hidrocarburile, oxizii de azot, acizii organici şi bioxidul de sulf, emisia fiind în funcţie de natura resturilor şi de tipul de utilaj de incinerare folosit.

3. Industria chimică, în funcţie de procesul tehnologic considerat şi de produsul obţinut, emite în general astfel:

a. La fabricarea amoniacului [2] se emit în atmosferă, cu toate sistemele de reţinere, de recirculare şi de recuperare a gazelor, circa 90,7 g amoniac şi 90 kg oxid de carbon pentru 1 tonă de amoniac.

b. La prepararea clorului [2] se emit în atmosferă cantităţi de clor ce variază între 45,3 g şi 544 kg pentru 100 t de clor lichid.

c. La fabricarea acidului clorhidric [6] se emit în atmosferă acid clorhidric, clor şi compuşi organici cloruraţi în cantităţi de circa 0,5% din volumul de gaze evacuat, în funcţie de procesul tehnologic.

d. La prepararea acidului azotic [2, 7] se emit în atmosferă circa 27 kg de bioxid de azot pentru 1 tonă de acid azotic, ţinîndu-se seama de faptul că în diferite faze ale procesului tehnologic eficienţa de reţinere este de 36—99,8%.

e. La fabricarea acidului fosforic [2, 8], se impurifică atmosfera cu tetrafluorură de siliciu şi cu acid fluorhidric în cantităţi de 9—27 kg pentru 1 tonă de pentoxid de fosfor şi cu aerosoli de pentoxid de fosfor în cantităţi de 0,09—4,5 kg pentru 1 tonă de acid fosforic.

f. La fabricarea acidului sulfuric [2], în funcţie de procedeul de obţinere şi de eficienţa instalaţiilor de reţinere se elimină în atmosferă circa 9—31,5 kg bioxid de sulf şi 0,09—0,9 kg trioxid de sulf pentru 1 tonă de acid sulfuric.

g. La fabricarea anhidridei ftalice [2] se emit în atmosferă anhidridă ftalică, anhidridă maleică etc., în cantităţi de circa 14 kg pentru 1 tonă de produs.

h. La fabricarea şi la prepararea uleiurilor naturale şi sintetice, a răşinilor, a pigmenţilor, a solvenţilor, a plastifianţilor, a săpunurilor şi a antioxidanţilor [2] apare o impurificare în diferite grade cu negru de fum, cu aldehide, cu cetone, cu fenoli, cu terpene şi cu glicerină, impurificarea fiind datorată eficienţei de numai 85—90% a instalaţiilor de reţinere.

4. Industria metalurgică, una dintre principalele surse de poluare a atmosferei cu bioxid de sulf şi cu aerosoli (5—10%din emisiunile totale de aerosoli [13]), prezintă în cele două mari faze ale ei următoarele surse de poluare:

a. Industria metalurgică preparativă, şi anume:

— prepararea aluminiului [2] este o sursă de poluare cu fluoruri, cu alumină şi cu carbon, din care, în principal, poluarea cu fluoruri dă 33—36 kg la 1 tonă de aluminiu;

— prepararea cuprului [2] poluează atmosfera cu fum, cu oxid de carbon şi cu bioxid de sulf, din care 630 kg bioxid de sulf pentru 1 tonă de minereu concentrat;

— industria siderurgică [2, 9], în funcţie de minereul folosit, de tipul de preparare şi de utilaj, impurifică atmosfera cu pulberi de oxizi metalici, în principal oxizi de fier, cu fum şi cu gaze ce conţin bioxid de sulf, hidrogen sulfurat şi oxid de carbon. Pentru o tonă de fontă se elimină în atmosferă 90 kg praf, iar procentul de bioxid de sulf din gazele emise este de 0,2%. Trebuie să se ţină seama în acest caz şi de industria producătoare de cocs, care elimină în atmosferă produsele de distilare a cărbunelui, produse ce pot reprezenta 25% din cantitatea de cărbune cocsificat. Aceste produse conţin fum, praf, compuşi gazoşi ai sulfului, oxid de carbon şi compuşi organici. O altă sursă de poluare o reprezintă şi prepararea oţelurilor, care în funcţie de procedeul folosit poate duce la eliminarea în atmosferă a 9 kg praf şi a 112 kg oxid de carbon pentru 1 tonă de oţel;

— prepararea plumbului [2] duce la eliminarea în atmosferă a gazelor ce conţin praf, oxizi de plumb şi bioxid de sulf, ultimul în cantităţi de circa 300 kg la 1 tonă de minereu concentrat;

— prepararea zincului [2] duce la eliminarea în atmosferă, pe lîngă praf, şi a 490,5 kg bioxid de sulf pentru 1 tonă de minereu concentrat.

b. Industria metalurgică secundară, care se referă la procedeele de retopire, de purificare şi de aliere, emite în atmosferă ca principali poluanţi fum, praf şi oxizi metalici de fineţe mare, astfel:

— industria aluminiului, datorită procedeelor folosite pentru rafinare şi a diferitelor elemente de aliere, emite în atmosferă în principal prafuri şi mici cantităţi de cloruri şi de fluoruri volatile în cantităţi de 0,4—22 kg pentru 1 tonă de metal [2].

— topitoriile de bronz şi de alamă emit în atmosferă, în principal, oxizi de zinc în cantităţi de 0,2—11 kg pentru 1 tonă de metal [2];

— topitoriile de plumb emit praf şi bioxid de sulf în concentraţii de 0,6—135 kg şi respectiv de 28—67 kg pentru 1 tonă de metal [2];

— topitoriile de magneziu emit în atmosferă circa 2,2 kg praf pentru 1 tonă de metal [2];

— prelucrarea zincului duce la emiterea în atmosferă a 0,45—40 kg praf pentru 1 tonă de metal [2].

5. Industria prelucrării produselor minerale impurifică atmosfera astfel:

a. Fabricile de carton asfaltat emit fum şi particule solide în cantităţi de 1,8 kg pentru 1 tonă asfalt şi vapori de ulei mineral, în cantităţi de circa 30 kg/h [2].

b. Prelucrarea asfaltului duce la emiterea în atmosferă a particulelor în cantităţi de 0,02—2 kg/1 t produs [2].

c. Fabricarea carbidului duce la emiterea în atmosferă a acetilenei, a compuşilor cu sulf şi a prafului, în cantităţi de circa 0,9 kg acetilenă, 0,09—0,3 kg trioxid de sulf, 0,04—0,9 kg bioxid de sulf şi 0,09—0,9 kg praf pentru 1 tonă de produs [2].

d. Fabricarea cimentului duce la emiterea în atmosferă a circa 20 kg praf pentru un barrel (119 l) ciment, cifra variind în funcţie de eficienţa instalaţiei de reţinere [2].

e. Fabricarea produselor ceramice emite în atmosferă circa 6,7 kg praf pentru 1 tonă de încărcătură cuptor [2].

f. Fabricarea sticlei duce la emisia în atmosferă a unor fluoruri şi a prafului, ultimul în cantităţi de 0,9 kg pentru 1 tonă de sticlă [2].

Impurificarea atmosferei cu praf în concentraţii mai mari sau mai mici mai apare şi la arderea varului, la prelucrarea asbestului etc.

6. Industria de prelucrare şi de rafinare a petrolului impurifică atmosfera, în funcţie de procedeul tehnologic folosit, de faza la care se referă emisia, de aparatura şi de utilajul folosit, cu particule solide, cu hidrocarburi, cu bioxid de azot, cu oxid de carbon, cu bioxid de carbon, cu aldehidă formică, cu amoniac etc. [2].

7. Industria uşoară şi alimentară impurifică atmosfera cu diferite substanţe produse la prelucrarea ierbii de mare, a bumbacului (4,5 kg puf de bumbac la 225 kg bumbac [2 şi 10], la decojirea, la măcinarea, la stocarea cerealelor (0,9—4,5 kg praf la 1 tonă de produs), la industria conservării peştelui (0,09 kg hidrogen sulfurat şi 1,5 kg trimetilamină pentru 1 tonă de peşte), la prelucrarea ricinului [11] etc.

8. Industria celulozei şi a hîrtiei duce la poluarea atmosferei cu circa 3 kg hidrogen sulfurat, cu 2,2 kg metil mercaptan, cu 1,3 kg dimetilsulfură şi cu 0,4—9 kg particule solide pentru 1 tonă produs [2 şi 12].

9. Industriile care folosesc solvenţi şi comerţul cu produse petroliere poluează atmosfera cu hidrocarburi clorurate, în solvenţi, în hidrocarburi, în concentraţii mai mari sau mai mici, în funcţie de condiţiile de lucru, de păstrare şi de manipulare [2].

10. Transporturile duc la emisia în atmosferă a unor poluanţi similari cu cei emişi de sursele de combustie staţionare. Emisia este în funcţie de tipul de

vehicul, de motor și de combustibilul folosit. În general, se emit aldehide, oxid de carbon, hidrocarburi, oxizi de azot, oxid de sulf, acizi organici și pulberi [2].

După sumara trecere în revistă a unora dintre principalele surse de poluare a atmosferei, se poate încerca și o clasificare a poluanților.

Principalii poluanți atmosferici

Criteriile de clasificare a poluanților sînt multiple și nu se poate afirma că există clasificări și enumerări absolute. Neluînd în considerare sursa de emisie, poluanții pot fi clasificați în funcție de starea lor fizică de agregare: substanțe gazoase, vapori, soli lichizi, soli solizi, pulberi, sau în funcție de natura lor anorganică sau organică, această ultimă împărțire fiind, pe cît se pare, cea mai bună.

a. *Poluanți de natură anorganică*

Dintre poluanții de natură anorganică se pot enumera: bioxidul de sulf, trioxidul de sulf, hidrogenul sulfurat, bioxidul de azot, amoniacul, clorul, acidul clorhidric, acidul fluorhidric, tetrafluorura de siliciu, pentoxidul de fosfor, carbonul, oxidul de carbon, bioxidul de carbon, bioxidul de siliciu, trioxidul de aluminiu, trioxidul de fier, oxizii de plumb, oxizii de zinc, oxidul de magneziu, cloruri, silicați și carbonați, fără ca lista să fie încheiată.

b. *Poluanți de natură organică*

Ca poluanți de natură organică se pot enumera: hidrocarburile alifatice saturate și nesaturate, hidrocarburile aromatice, derivații halogenați ai hidrocarburilor, fenolii, acizii organici, anhidridele, cetonele, aldehidele, alcoolii, terpenele, mercaptanii, aminele, polizaharidele etc.

Dintre acești poluanți prezintă importanță mai mare, datorită frecvenței de apariție, nocivității și stabilității lor, bioxidul de sulf, oxidul de carbon, bioxidul de azot, pulberile, hidrocarburile ciclice cu heteroatomi și fenolii, ceea ce nu înseamnă însă că ponderea și importanța celorlalți ar fi neglijabilă.

Considerații generale asupra procesului de poluare

Referitor la procesul de poluare trebuie arătat că acesta este complicat, cu aspecte multiple și că tratarea lui simplistă constituie o mare greșeală. Trebuie să se țină seama de faptul că poluarea în sine este un proces dinamic și că poluanții suferă în mod continuu modificări datorită unor reacții chimice între ei sau cu mediul înconjurător, modificări de concentrație prin acumulare sau prin dispersare și depunere, modificări de natură fizică etc. În general, în afară de natura surselor și de transformările fizico-chimice pe care le pot suferi substanțele emise, un factor deosebit de important în mecanismul poluării îl constituie factorul meteorologic. După emisia în atmosferă, impuritățile sînt transportate și dispersate sub acțiunea vîntului și a turbulenței atmosferice. Cunoașterea caracteristicilor statistice ale direcției vîntului permite formarea unei imagini asupra localizării în spațiu a zonelor poluate în funcție de un centru de emisie. În afară de direcția și de viteza vîntului, mai sînt necesare informații și asupra turbulenței atmosferei, existînd în acest sens metode indirecte de determinare a acesteia, bazate pe date mateorologice clasice, în funcție de stratificația termică. În afara vîntului și a turbulenței stratificării termice, concentrațiile poluanților sînt influențate și de parametrii meteo secundari, ca: precipitații, radiație solară, ceață, umiditate, ionizare etc. Pentru o estimare cît mai corectă a nivelului de poluare, este necesară o corelare strînsă a măsurătorilor experimentale asupra concentrației poluanților în diferite puncte cu parametrii meteo și interpretarea în paralel a acestor date. Se vede deci că, pentru o abordare chiar parțială a problemei poluării, referitoare numai la aspectele determinării gradului ei de mărime, este necesară o strînsă colaborare între specialiști din domenii diferite: chimie, fizică, matematică etc., colaborare parțial realizată în prezent în cadrul secției Fizica atmosferei a I.M.H.

Metode de determinare a principalilor poluanți atmosferici

Metode de prelevare

În ceea ce privește partea de măsurători chimice asupra nivelului de poluare, trebuie să se arate că, în funcție de modul de exprimare a rezultatelor, apar o serie de tehnici de prelevare a substanțelor considerate poluanți atmosferici, tehnici destul de delicate, precizia executării lor constituind, alături de selectivitatea și de sensibilitatea metodei analitice de dozare, unul dintre cei mai importanți factori în obținerea unor rezultate reale și corecte. Trebuie menționat, de asemenea, referitor la determinarea nivelului de poluare, ca o condiție necesară în obținerea unor date caracteristice, locul de amplasare a punctului de prelevare, dar acest factor, deși important pentru problemă în ansamblu, din punctul de vedere al practicii chimice ridică doar probleme generale, ca: posibilități de acces, de alimentare cu energie electrică etc., alegerea lui rămînînd la latitudinea celorlalți specialiști ce alcătuiesc colectivul de cercetare a problemei.

În general, pentru exprimarea concentrației poluanților se folosesc două mari categorii de formule: *a)* ca greutate poluant/unitate de suprafață/unitate de timp; *b)* ca greutate de poluant/unitate de volum de aer.

a. În primul caz, care se referă la poluanți sub formă de soli solizi (prafuri), se fac determinări gravimetrice ale depunerilor pe o suprafață determinată în timp cunoscut, rezultatele exprimîndu-se ca depuneri $g/m^2/zi$. Eventual, se pot face și analize calitative și cantitative, în funcție de natura depunerilor. Tot în acest caz se încadrează și metodele de prelevare prin adsorbție a unor poluanți gazoși, ca bioxidul de sulf (metoda cilindrilor cu bioxid de plumb) și alții, cînd exprimarea concentrației se face în $mg/100\ cm^2/zi$. Acest tip de metode de prelevare oferă, folosind aparatură de teren simplă și necostisitoare, fără a fi necesară branșarea la surse de energie, posibilitatea obținerii unor rezultate suficient de

precise și de semnificative, într-un număr mare de puncte.

b. În acest caz se folosește prelevarea poluanților prin reținere prin barbotare într-o soluție de absorbție, pe cît posibil, selectivă, aleasă în funcție de tipul de poluant și de existența poluanților ce pot interfera. Aparatura se complică, fiind necesare pompe de aspirație, aparatură de măsură (debitmetre uscate, cu lichid, flowmetre etc.) și vase de reținere. Toată această aparatură se alege special în funcție de tipul de poluant ce se determină, un mare rol avînd în operația de prelevare debitul de gaz barbotat prin soluție, tipul de cap de barbotare și înălțimea coloanei de lichid prin care se face reținerea. Rezultatele se exprimă ca greutate poluant/m^3 aer aspirat și pentru o bună precizie a rezultatelor este necesară și o bună precizie de măsurare a volumului de aer aspirat. Prin această tehnică, în cazul poluanților sub formă de prafuri, rezultatele, în afara celor obținute printr-o eventuală analiză chimică, se pot exprima ca număr de particule/m^3 și ca grad de dispersie, respectiv % la număr de particule de anumite dimensiuni [14]. Acest tip de metode de prelevare, deși mai complicat, este mult folosit în prezent în analiza poluanților, dată fiind precizia de exprimare a rezultatelor. Aparatura se modernizează mereu, fiind folosite mult sistemele automate de schimbare a probelor sau recoltarea volumelor de aer în saci de material plastic etc., tehnici care permit, pe de o parte, vizitarea mai rară pentru recoltare a punctelor de prelevare și, pe de altă parte, urmărirea fluctuațiilor concentrațiilor poluanților pe perioade mai scurte de timp, într-un loc și într-un interval de timp dat, fapt important în corelarea ulterioară cu parametrii meteorologici. De asemenea, în prezent se pune mare accent pe aparatura autonomă cu alimentare la baterii, capabilă să fie instalată în orice punct pe teren sau pe blocuri automate de recoltare-analiză fixe sau autopurtate. Numărul de tehnici de prelevare este mult mai mare, în articol fiind citate doar acestea două, considerate ca fiind cel mai larg utilizate.

Metode de analiză a poluanților

Referitor la metodele de analiză a poluanților, se poate spune că în acest caz se aplică toate tehnicile de lucru cunoscute în chimia analitică, fapt normal, date fiind, pe de o parte, multitudinea substanțelor ce pot fi considerate ca poluanți și, pe de altă parte, cantitățile variabile în care pot fi găsite în aer, cantități ce necesită tehnici de lucru începînd cu cele clasice pînă la cele mai noi tehnici de ultramicroanaliză (analiză de urme).

Datorită faptului că aceasta constituie o problemă de strictă specialitate, analiza urmelor de compuși în atmosferă va forma obiectul unui articol separat, depășind cadrul acestui material. Ca materiale informative se pot folosi indicațiile date în literatura de specialitate [1, 14, 15, 16, 17].

Automatizarea în analiza poluanților

Ținînd seama de faptul că există necesitatea determinărilor rapide ale concentrației poluanților, pe cît posibil chiar la locul de colectare, precum și necesitatea cunoașterii continue a nivelului de poluare, pentru o bună precizie și reproductibilitate au apărut și apar continuu o serie de aparate automate de înregistrare și de măsurare a nivelului de poluare. Aparatele folosesc o serie de metode fizice de analiză, ca metodele conductometrice, colorimetrice, conductivității termice etc., putîndu-se cita în acest sens aparate care prezintă sensibilități de 0,1 p.p.m. și erori de numai 5%. În general, există analizoare automate pentru bioxidul de sulf, pentru hidrogenul sulfurat, pentru oxidul de carbon, bioxidul de azot, fluoruri, hidrocarburi, putîndu-se menționa în acest sens cele produse de firmele Curtin—S.U.A., analizor automat înregistrator de bioxid de sulf, R.A.C., S.U.A., înregistrator automat pentru hidrogen sulfurat, sau de firma Tehnicon—S.U.A., producătoarea blocului autopurtat Monitor (tip I, II, III), care permite dozarea automată și simultană a unei serii de poluanți, ca: monoxid de azot, bioxid de azot, bioxid de sulf, trioxid de sulf, hidrogen sulfurat, amoniac, ozon, bioxid de carbon, aldehide, oxidanți, aciditate totală, fluoruri, cianuri, plumb, în paralel făcîndu-se și determinări asupra factorilor meteorologici, cu o precizie de 95%. Lista acestor produse se poate extinde mult, aparatură de acest tip fiind construită și în alte țări, ca: Franța, Anglia, Olanda, R. F. a Germaniei, U.R.S.S. etc. Se poate afirma că pentru efectuarea unor studii judicios întocmite asupra nivelului de poluare într-o zonă, aparatura automată prezintă maximum de importanță, siguranță și chiar eficiență economică.

Aspecte ale standardizării și legislației în poluare

În general efectele poluării aerului se manifestă sub multe forme, avînd repercusiuni asupra economiei, a sănătății umane și asupra elementelor naturale, de aici decurgînd și multitudinea aspectelor ce trebuie considerate atunci cînd se vorbește despre poluarea aerului. În general, problema prezintă un aspect chimic — măsurători de poluanți —, meteorologic — aspecte ale răspîndirii poluanților în jurul centrului de emisie —, biologic — efectele poluării asupra sănătății umane, asupra vegetației și a animalelor și, bineînțeles, tehnic, legat de toți parametrii care pot concura la scăderea nivelurilor de emisie a poluanților: filtre, sisteme de reținere, modificări de procese tehnologice, îmbunătățiri de aparatură, amplasarea surselor etc. Toate aceste aspecte trebuie subordonate unui aspect juridic al problemei. Acest aspect, deși studiat de multă vreme, se pare că nu a fost reglementat încă în nici o țară. Pentru stabilirea unui aspect juridic național și internațional ar fi necesară existența unor instituții responsabile cu acest aspect, a unor tehnici standard de lucru și a unor criterii asupra concentrațiilor admisibile ale diferiților poluanți. Referitor la aceste aspecte nu există încă o unitate de vederi. Astfel, în Franța, de aspectele poluării se ocupă Ministerul Sănătății Publice și al Populației, în Anglia există "Clean Air Act", în R. F. a Germaniei există normele V.D.I. De asemenea, există legi și norme și în alte state ca S.U.A., R. S. Cehoslovacă, Canada, R.P. Polonă, U.R.S.S., dar normele de concentrații

și metodele de lucru diferă de la țară la țară. De exemplu, pentru hidrogen sulfurat există [18]:

Tabela 1

Statul	Nivel de bază		Nivel admis	
	$\mu g/m^3$	timp, ore	$\mu g/m^3$	timp, ore
S.U.A.				
California	150	1	—	—
Missouri	45	0,5	75	0,5
Montana	45	0,5	75	0,5
New York	150	1	—	—
Pensylvania	7,5	24	150	1
Texas	120	0,5	180	0,5
Canada	45	0,5	—	—
R.S. Cehoslovacă	8	24	8	0,5
R.P. Polonă	20	24	—	—
U.R.S.S.	8	24	8	0,3
R.F. a Germaniei	150	0,5	300	0,5

Aceeași situație se prezintă și pentru alți poluanți. Se vede deci că în domeniul standardizării tehnicilor de lucru și a concentrațiilor standard admise, există încă un mare volum potențial de lucru. În țara noastră, în prezent nu există încă o legislație adecvată, normativul sanitar 210—257, aprobat prin H.C.M. 769/1957, fiind în curs de reactualizare [19]. Deoarece de aspectele studiului nivelului de poluare se preocupă o serie de ministere, ca: Ministerul Sănătății, Ministerul Industriei Chimice, Ministerul Agriculturii și al Silviculturii și deoarece lipsesc standarde, se folosesc tehnici diferite de lucru, ceea ce face ca o serie de date să nu poată fi comparate între ele, aspectul fiind negativ, raportat la volumul de muncă și la paralelismul inutil ce se poate creea într-o serie de studii.

Bibliografie

1. * * * Méthodes de mesure de la pollution atmosphèrique. O.C.D.E., Paris, 1964.
2. Duprey, R. L. Compilation of air pollutant emission factors. U.S. Public Health Service Publication 999 A P-42, oct. 1969.
3. Smith, W. S. și Gruber, C. W. Atmospheric emissions from coal combustion. National Air Pollution Control Administration publication nr. A P-24, april. 1966.
4. Cuffe, S. T. și Gerstle, R. W. Emissions from coal fired power plants U.S. Public Health Serv. Publ. nr. 999 A P-35, 1967.
5. Smith, W. S. Atmospheric Emissions from fuel oil combustion. U.S. Publ. Health Serv. Publ. nr. 999 A P-2, noiemb. 1962.
6. * * * Atmospheric Emissions from hydrocloric acid manufacturing processes. Nat. Air Pollution Control Adm. nr. A P-54, sept. 1969.
7. * * * Atmospheric emissions from nitric acid manufacturing processes U.S. Publ. Health Serv. Publ. nr. 999-A P-27, 1966.
8. * * * Atmospheric emissions from thermal processes phosphoric acid manufacture. Nat. Air Poll. Control Adm. Publ. nr. A P-48, 1968.
9. Schuenman, J. J., High, M. D. și Bye, W. E. Air Pollution aspects of the iron and steel industry. U.S. Public Health Serv. Publ. nr. 999-A P-1, iun. 1963.
10. * * * Control and disposal of cotton ginning wastes U.S. Publ. Health Serv. Publ. nr. 999, A P-31, 1967.
11. Apen, E. M. jr. Cooper, W. C., Horton, R. J. M. și Scheel, L. D. Health aspects of castor bean dust. U.S. Public Health Serv. Publ. nr. 999 A. P. 36, 1967.
12. Kenline, P. A. și Hales, J. M. Air Pollution and the kraft pulping industry,. U.S. Public Health Serv. Publ. nr. 999-A P-4, noembric 1963.
13. Danielson, I. A. Air Pollution Engineering manual U.S. Public Health Serv. Publ. nr. 999, A p-40, 1967.
14. Grigorescu, I. Metode de determinare a contaminanților atmosferici C.D.C.H., 1969.
15. Stern, A. C. Air Pollution, II, Academic Press, New York, London, 1968.
16. Jacobs, M. B. The chemical analysis of air pollutants. Interscience publishers, Inc., New York, 1960.
17. * * * Selected Methods for the measurement of air pollutants. U.S. Public Health Serv. Publ. nr. 999 AP-11 sept. 1969.
18. Miner, S. Preliminary air pollution survey of hidrogen sulfide. U.S. National Air Pollution Control Adm. Publ. nr. APTD — 69—37, oct. 1969.
19. Barnea, M. și Ursu, P. Protecția atmosferei împotriva impurificării cu pulberi și gaze. Ed. tehnică, București, 1969.

Am reținut pentru dumneavoastră...

Industria de oxosinteză s-a dezvoltat în ultimii ani ca urmare a creșterii producției de polimeri vinilici la a căror prelucrare plastifianții realizați pe bază de alcooli $C_7 - C_{13}$ intră în proporție de 30—40% din cantitatea totală de produse finite.

Descoperită în anul 1938 de către Roelen reacția de oxosinteză a putut fi industrializată abia în anul 1952 în Europa și în anul 1948 în S.U.A.

Pentru obținerea oxoalcoolilor se pot aplica următoarele două procedee:

— procedeul convențional în care olefina condensată cu oxid de carbon și hidrogen, în prezența catalizatorului de cobalt, formează aldehide ce sînt apoi hidrogenate catalitic la alcoolii corespunzători;

— procedeul de obținere directă a alcoolului din olefine cu formarea probabilă a aldehidei, dar fără separarea acesteia.

În procesele de oxosinteză raportul H_2: CO în gazul de sinteză poate varia între 1:1 și 1,8:1, în funcție de variantele tehnologice alese, de compoziția olefinelor folosite și de produsele finite urmărite. În cazul în care se urmărește obținerea ca produse finite de aldehide, raportul optim H_2: CO este de 1:1 pînă la 1,24:1. În acest procedeu prezintă o importanță deosebită concentrația de H_2 și CO, concentrația de catalizatori, precum și cea de impurități, ca C_2H_4, C_2H_2, oxigen și sulf.

Gazul de oxosinteză poate fi produs fie prin reformarea cu aburi a gazelor naturale, a gazelor de rafinărie sau a fracțiunilor petroliere lichide ușoare, fie prin oxidarea parțială a acelorași produse sau a unor fracțiuni grele. În țările din vestul Europei în care gazele naturale (în special în Olanda și parțial în R. F. a Germaniei) conțin azot, puritatea gazelor de oxosinteză se reduce, ca urmare a conținutului ridicat de azot în acestea, cu aproximativ 25%.

Reformarea cu vapori a hidrocarburilor cuprinde următoarele faze:

— desulfurarea și reformarea catalitică a hidrocarburilor cu ajutorul aburului și a bioxidului de carbon reciclat;

— eliminarea bioxidului de carbon din gazele din proces cu recuperarea acestuia;

— comprimarea gazului de sinteză și a bioxidului de carbon.

Procedeul de oxidare parțială implică următoarele faze:

— o instalație de fracționare a aerului pentru obținerea oxigenului necesar în proces;

Tabela 1

	Procedeul Shell de oxidare parţială $CO:H_2$ 1:1	Procedeul de reform. CH_4 cu aburi $CO:H_2$ 1:1	Procedeul Recatro $CO:H_2$ 1:1	Procedeul Recatro $CO:H_2$ 1:1,24	Procedeul Shell oxidarea parţială $CO:H_2$ 1:1,24
Presiunea de gazeificare, at	55	8	16	16	55
Presiunea de comprimare a oxogazelor, at	47/326	7/326	15/326	15/326	47/326
Cost instalaţii, mii DM	13 250	10 194	11 035	11 100	13 880
Catalizatori, mii DM	46	86	150	150	52
Total investiţii, mii DM	13 296	10 290	11 185	11 250	13 950
Consum materii prime, t/h	3 550	1 765	2 185	2 100	3 790
Consum combustibil, t/h	2 050	4 800	4 350	3 960	1 400
Utilităţi:					
Apă pentru cazan, t/h	16	9	8,5	8,5	7,5
Apă de răcire, m^3/h	380	400	330	290	5,3
Catalizator, DM/h	1,75	5,35	9,35	9,35	1,38
Abur debitat, t/h	10,0	7,7	6,8	4,5	3,35
Cheltuieli de întreţinere, DM	34,78	26,75	28,96	29,14	36,43
Manoperă, DM	74,25	59,40	59,40	59,40	74,25
Cheltuieli de supraveghere, DM	109,03	86,15	88,36	88,54	110,68
Amortizări (17% din investiţii), DM	290,85	285,09	244,67	246,09	305,15
Total costuri de producţie pentru 1000 Nm^3 gaz de sinteză, exclusiv cost materie primă şi combustibil, DM	432,76	366,48	397,75	416,07	510,46

— o instalaţie de oxidare parţială a hidrocarburilor;

— o instalaţie pentru purificarea gazului de sinteză de hidrogen sulfurat, bioxid de carbon etc;

— comprimarea gazului de sinteză.

În rîndurile ce urmează se face o analiză comparativă a acestor procedee.

În procedeul convenţional de reformare cu vapori a gazului metan, acesta, după o eliminare prealabilă a sulfului, este amestecat cu bioxid de carbon şi introdus în instalaţia de reformare cu abur. Gazele rezultate sînt trecute la presiunea de 7 at printr-o instalaţie de eliminare a bioxidului de carbon care recuperează şi bioxidul de carbon din gazele de ardere folosite la încălzirea instalaţiei de reformare. După eliminarea bioxidului de carbon gazele de sinteză, conţinînd H_2 : CO 1:1, CO_2 maximum 0,10% vol. şi CH_4 maximum 1% vol. sînt comprimate la 326 at.

În cazul în care se utilizează drept materie primă fracţiunile uşoare petroliere se poate utiliza procedeul Recatro care se desfăşoară în două trepte, şi anume: în prima treaptă hidrocarburile superioare sînt transformate într-un gaz bogat în metan, iar în a doua treaptă, acesta este transformat, printr-un procedeu asemănător celui convenţional, în gaz de oxosinteză. Bioxidul de carbon recuperat din ambele trepte este recuperat şi reciclat la reformerul de oxogaz.

Procedeul Recatro constă, de fapt, dintr-un generator de gaze urmat de un reformer tubular. În generatorul de gaze, benzina uşoară este convertită la aproximativ 60% vol. metan, 20% vol. bioxid de carbon şi 20% vol. hidrogen, prin adiţia de abur la temperatura de 400°C. Exploatarea unor astfel de instalaţii a dovedit că, gazele rezultate din generator sînt lipsite, practic, atît de hidrocarburi superioare, cît şi de carbon. În reformerul tubular care urmează, gazul de generator amestecat cu bioxid de carbon este transformat în gaz de oxosinteză. De la punerea în funcţiune a primei instalaţii Recatro, în anul 1965 s-au mai pus în funcţiune pînă în prezent, încă 14 instalaţii.

Avantajul acestui procedeu constă în faptul că poate fi utilizat un catalizator uzual de reformare cu abur şi că, cu un raport de benzină : aburi de 1/2,5 kg/kg se obţine un gaz cu un conţinut ridicat de oxid de carbon.

În ceea ce priveşte separarea bioxidului de carbon se pot utiliza mai multe procedee, cel mai raţional în cazul gazului de oxosinteză fiind cel de absorbţie cu monoetanolamină întrucît acesta permite absorbţia bioxidului de carbon atît din gazele de sinteză ce se află sub presiune, cît şi din gazele de ardere ce se evacuează practic la presiunea atmosferică, într-un cuvînt un singur solvent pentru ambele circuite.

În cazul în care bioxidul de carbon poate fi valorificat în exterior, apare raţională utilizarea procedeului de separare a acestuia cu carbonat de potasiu fierbinte, care asigură obţinerea unui bioxid de carbon de mare puritate, cu un consum de aburi, la regenerarea soluţiei, mai redus decît la oricare procedeu.

Gazul de oxosinteză obţinut prin oxidarea parţială a hidrocarburilor grele se realizează pe scară industrială prin procedeul Shell. Acest proces se realizează prin arderea hidrocarburilor cu o cantitate de oxigen de 30—40% din cea stoichiometrică necesară. De fapt procesul constă dintr-o reacţie de combustie a hidrocarburilor la oxid de carbon şi apă şi dintr-o reacţie de cracare a hidrocarburilor cu vapori de apă cu formare de oxid de carbon şi hidrogen. Raportul dorit de H_2/CO se reglează prin debitul de vapori de apă introdus în reactor, în funcţie de raportul H/C existent în materia primă folosită. Gazele rezultate din reactoarele ce funcţionează prin această metodă de oxidare parţială conţin cantităţi mari de căldură sensibilă care este recuperată în schimbătoare de căldură, special construite în acest scop. Căldura reziduală este transformată în aburi la presiunea dorită, independent de presiunea gazului în proces. În general, în cele 75 de instalaţii puse în funcţiune din anul 1956 şi pînă în prezent, presiunea de lucru pe circuitul de gaze este de 55 at, iar aburul generat se obţine la presiuni între 75 şi 115 at. Funinginea care se formează în acest proces şi care variază între 0,01% gr. în cazul folosirii de gaze naturale ca materie primă şi între 1 şi 3% în cazul folosirii de combustibili grei, trebuie eliminată.

Eliminarea funinginii constă, în principal, din spălarea cu apă a gazelor după valorificarea căldurii reziduale a acestora. Se obţine o suspensie apoasă de funingine şi cenuşă, cu un conţinut de produse solide de 0,6—1,5% gr. mărimea particulelor fiind sub 10 μ, avînd o suprafaţă de 1 000—1500 m^2/g, fapt care imprimă suspensiei un caracter de mare stabilitate. Această suspensie se poate filtra fără dificultăţi, obţinîndu-se turte cu un conţinut de 80—85% apă greu de manipulat. De aceea filtrarea este economică numai dacă turtele rezultate sînt utilizate la fabricarea de cărbune activ. În majoritatea instalaţiilor Shell de oxidare parţială, funinginea este eliminată din apă prin adaos de hidrocarburi. Se obţin, astfel, aglomerări de funingine de forma unor alice, cu un conţinut de apă de 5—10%, care sînt filtrate, apa rezultată fiind reintrodusă în circuit. La această aglomerare se folosesc, de obicei, aceleaşi hidrocarburi ca şi la oxidarea parţială.

Aceste granule pot fi arse, ca atare sau amestecate cu combustibil lichid, într-un generator de aburi. Pentru eliminarea compuşilor cu sulf şi a bioxidului de carbon din gazul de sinteză, procedeul Shell foloseşte metoda Sulfinol în care se utilizează, ca solvent, sulfolanul — un amestec de dioxid de tetrahidrotiofen şi o alcanolamină. Procedeul constă dintr-o fază de absorbţie şi una de regenerare, ca şi în procedeele convenţionale cu alcanolamine. Avantajele metodei sulfinol sînt următoarele:

— procedeul prezintă o circulaţie redusă de solvent, datorită solubilităţii mari a gazelor cu caracter acid în solventul ales;

— prezintă, de asemenea, un consum redus de energie pentru regenerarea solventului;

— solventul utilizat nu spumează şi, ca atare, dimensiunile de gabarit ale utilajelor sînt reduse;

— solventul prezintă viteze mici de coroziune a materialelor de execuţie a utilajelor.

O analiză comparativă a procedeelor descrise pentru obţinerea gazelor de oxosinteză în mărci R.F.G. pentru o instalaţie cu o capacitate de producţie de 10 000 Nm^3/oră gaze de oxosinteză, conţinînd $H_2 + CO$ cu o puritate de 98,9% şi livrate la presiunea de 326 kg/cm^2 este indicată în tabela 1.

Tabela 2

Prețul de cost 1 000 Nm^3 gaze oxosinteză DM	Prețul de cost DM/t de materie primă		
	Procedeul Shell	Procedeul Recatro	Procedeul reformarea CH_4 cu abur
80	80	108	120
75	65	80	90
70	50	65	82

Influența prețului materiilor prime, asupra prețului de cost, al unei mii de Nm^3 gaz de oxosinteză, în aceleași condiții de mărime a instalației și de calitate a gazului de oxosinteză rezultat, este dată în tabela 2.

Aceste prețuri sînt determinate însă nu numai de prețul materiei prime, ci și de cel al combustibilului necesar procesului de reformare.

Astfel, în cazul folosirii unor fracțiuni grele, ca materii prime, la prețul de 80 DM/t și a combustibilului la un preț de 40DM/t, prețul gazului de oxosinteză la un raport H_2: CO de 1:1 revine echivalent cu cel realizat, folosind ca materie primă benzina la 50 DM/t sau metan la 71 DM/t.

În toate calculele, izobutiraldehida care se arde a fost apreciată la preț de combustibil.

Sinteza metanolului la presiune joasă

cîștigă în ultimul timp din ce în ce mai mult teren. După ce ICI a lansat procedeul de sinteză la presiune joasă, o altă firmă de engineering, și anume Lurgi a pus la punct un procedeu similar, iar CCI Protchard oferă un procedeu care permite obținerea metanolului atît la presiune joasă, cît și la presiune medie. ICI preconizează în perspectivă realizarea de instalații de capacități mari la presiune medie, respectiv la 100 at. Procedeele de presiune joasă, respectiv cele care realizează sinteza metanolului la 50 at, sînt avantajoase la instalații de capacități mici, de ordinul a 50 000 t/an și ele pot fi extinse pînă la capacitatea de 150 000 t/an. Pentru capacități mai mari de ordinul a 1 000 t/zi, respectiv de 300 000 t/an ICI preconizează folosirea unui procedeu de presiune medie din motive constructive, respectiv din necesitatea de a realiza instalația cu ajutorul unui singur reactor realizabil din punct de vedere mecanic. Catalizatorul folosit la instalațiile de presiune medie este tot un catalizator pe bază de cupru-zinc însă altfel preparat. În instalațiile puse în funcțiune de ICI pînă în prezent la presiune joasă, folosește ca materie primă produse petroliere, iar la presiuni medii prevede trecerea pe gaze naturale. Prin reformarea metanului cu vapori de apă la oxid de carbon și hidrogen acestea nu se formează în proporțiile necesare stoichiometric sintezei metanolului. În contrast cu metanul, prin reformarea benzinei, oxidul de carbon și hidrogenul se obțin în cantitățile stoichiometrice necesare sintezei metanolului. Dacă se pornește de la metan, acestuia trebuie să i se adauge bioxid de carbon înainte de introducerea în reformer pentru realizarea proporției CO: H_2 necesare sintezei metanolului.

Cercetările efectuate de Pritchard-Rhodes cu privire la condițiile de reacție au dus la concluzia că reacția decurge cu randamente superioare atunci cînd raportul H_2: CO atinge valori mari în jurul cifrei 10 sau chiar și peste această cifră. Din determinări experimentale a rezultat că viteza de reacție în sinteza metanolului este proporțională cu viteza de adsorbție a hidrogenului și a oxidului de carbon pe catalizator. Întrucît hidrogenul se adsoarbe mult mai lent este necesară o creștere a concentrației acestuia în amestecul de gaze, și, respectiv, o presiune parțială mai mare pentru atingerea unei viteze de adsorbție egală cu cea a oxidului de carbon. Raportul între cei doi reactanți cu care lucrează ICI nu a fost dat publicității, dar Pritchard-Rhodes lucrează cu rapoarte mari afirmînd că în acest mod în afara unor randamente superioare se realizează și un control accesibil al temperaturii în convertoarele adsorbției. ICI nu a dat publicității indicatorii tehnico-economici, care să permită alegerea celei mai avantajoase baze de materii prime pentru sinteza metanolului. Firma Lurgi în schimb a dat publicității datele necesare pe baza cărora s-a făcut următorul calcul estimativ în dolari arătat în tabela 3.

Investițiile necesare unei instalații de metanol sînt foarte apropiate valoric pornind de la oricare dintre cele două materii prime. În cazul folosirii unor gaze naturale lipsite de sulf investițiile pornind de la gaz metan sînt mai reduse întrucît nu este necesară o instalație de desulfurare.

Alegerea gazului natural apare evidentă în această situație. Problema ce se pune în continuare, și anume dacă este mai economic să se lucreze cu adaos de bioxid de carbon la reformare sau nu.

Tabela 3

	Metanol din produse petroliere		Metanol din gaze naturale	
	consum specific	cost/t CH_3OH	consum specific	cost/t CH_3OH
Produse petroliere	0,52 t	10,4	—	—
Gaze naturale	—	—	228.10^6BTU (670 Nm^3CH_4)	9,1
Combustibil	97.10^6BTU	3,9	74.10^6BTU	3,0
Electricitate	58 kWh	0,6	75 kWh	0,8
Apă pentru cazane	0,8 t	0,2	0,72	0,1
Apă de răcire	48 m^3	0,3	50 m^3	0,3
Total cost materii prime și utilități	—	15,4	—	13,3

În cazul în care instalația de metanol este amplasată în apropierea unei instalații de amoniac, apare evident rațională utilizarea adaosului de bioxid de carbon la reformare. În cazul însă în care instalația de metanol este amplasată independent și bioxidul de carbon necesar trebuie fabricat special în acest scop, Pritchard-Rhodes opinează că este mai economic să se lucreze fără adaos de bioxid de carbon decît să se recupereze acesta din gazele reziduale și să se recircule. Calculul prezentat de această firmă și exprimat în dolari este redat în tabela ce urmează și se referă la o instalație de metanol de 200 000 t/an pornind de la gaz metan arătat în tabela 4.

Tabela 4

	Metanol fără adaos de CO_2 cost dolari/t CH_3OH	Metanol cu adaos de CO_2 disponibil cost dolari/t CH_3OH
Gaz pentru proces	11,20	8,16
Gaz pentru combustibil	2,03	4,86
Energie electrică	0,17	0,12
Apă de răcire	0,80	0,83
Apă dedurizată	0,23	0,22
Catalizatori	0,68	0,70
Manoperă directă	0,29	0,29
Cheltuieli de întreținere	1,26	1,11
Cheltuieli de supraveghere	0,19	0,19
Regie	0,70	0,70
Amortizări	0,67	3,50
Taxe	0,54	0,52
Total cost	21,76	21,30

În acest calcul s-a apreciat că volumul investiției atinge la limita bateriei 10 mil. dolari în cazul în care se lucrează fără adaos de bioxid de carbon și 9,55 mil. dolari pentru cazul cînd se lucrează cu bioxid de carbon disponibil. Dacă bioxidul de carbon nu este disponibil pe platformă el trebuie extras și comprimat fapt ce implică investiții suplimentare și cheltuieli de exploatare suplimentare. Această concluzie incontestabil reală este însă numai o concluzie de principiu întrucît în ultima analiză alegerea procedeului depinde de performanțele catalizatorului. În măsura în care acestea corespund valorilor de consum date în tabela anterioară concluzia poate fi considerată ca definitivă.

O schemă de principiu a fabricării metanolului la presiune joasă, descrisă de Lurgi cuprinde următoarele faze:

— comprimarea gazelor folosite ca materie primă la presiunea de sinteză cu ajutorul unui turbocompresor înainte ca acestea să fie amestecate cu gazele recirculate. După comprimarea gazelor sînt trecute printr-un schimbător de căldură și apoi introduse în reactor. Căldura generată la formarea metanolului este folosită la utilizarea aburului de înaltă presiune. Gazele rezultate din reactor sînt ca atare răcite pînă la condensarea metanolului brut care se separă într-un separator de gazele nereacționate ce sînt reintroduse în reactor cu ajutorul unui turbocompresor. Metanolul brut este purificat într-o instalație de distilare în două trepte. În prima coloană se separă dimetil-

eterul şi alţi compuşi cu punct de fierbere mai coborît în timp ce în a doua coloană se separă apa şi impurităţile cu punct de fierbere mai ridicat. Construcţia specială a reactorului permite menţinerea catalizatorului la o temperatură absolut constantă. Menţinerea constantă a temperaturii de reacţie reduce la minimum apariţia de reacţii secundare, respectiv formarea de impurităţi. Căldura de reacţie este folosită la obţinerea aburului de 40 at într-o proporţie de 1—1,3 t/t de metanol. Acest abur este utilizat în principal la acţionarea turbocompresoarelor. Întrucît sinteza metanolului decurge la o presiune relativ joasă, aburul generat poate fi utilizat la acţionarea turbocompresoarelor în instalaţii cu capacităţi de producţie de 150 t/zi sau mai mari. Metanolul obţinut prin procedeul descris are o puritate de minimum 99,9% şi un conţinut de apă maxim de 0,02%.

În industria azotului sînt de semnalat următoarele progrese:

— punerea la punct în Uniunea Sovietică a unui procedeu pentru obţinerea acidului azotic de înaltă puritate. Procedeul porneşte de la bioxid de azot, oxigen şi aburi şi se caracterizează prin faptul că utilizează materii prime pure şi se industrializează în vase de sticlă, cuarţ sau email pentru a se evita impurificarea produsului finit cu urme de metale. Instalaţia constă din două evaporatoare echipate cu deflegmatoare, unul pentru apă şi altul pentru bioxid de azot, înainte de introducerea celor doi reactanţi în reacţie. La ieşirea din reactor acidul azotic rezultat este trecut într-o coloană de înălbire cu ajutorul oxigenului.

— În R. P. Ungară, la Petfurdo, la o instalaţie de amoniac, de 425 t/zi, pusă în funcţiune în toamna anului 1969 pe baza tehnologiei Harold Topsoe şi engineeringul firmei Simon Carves conducerea instalaţiei se realizează cu ajutorul unui calculator electronic. Instalaţia funcţionînd pe bază de gaze naturale cuprinde următoarele secţii:

— o instalaţie de desulfurare a hidrocarburilor;

— o instalaţie de reformare cu aburi la 30 at;

— o instalaţie de reformare secundară prin cracare autotermică;

— o instalaţie de conversie la temperatură ridicată urmată de una de conversie la temperatură joasă;

— o instalaţie de eliminare a bioxidului de carbon utilizînd procedeul Benfield;

— o instalaţie de metanare;

— o secţie de comprimare a gazelor de sinteză folosind compresoare sau cilindri opuşi pentru comprimarea acestora la 340 at.;

— coloana de sinteză a amoniacului cu recuperarea căldurii.

Încă de la începutul proiectării s-a urmărit posibilitatea încorporării unui calculator electronic. Capacitatea relativ redusă a instalaţiei a ridicat, însă, problema eficienţei economice a echipării acestei instalaţii cu un calculator cu care aceasta să fie cuplată direct. În final s-a folosit cuplarea acestei instalaţii cu un calculator central montat la 100 km de aceasta la Budapesta, unde datele sînt transmise prin telex. Ca urmare calculatorul este utilizat periodic pentru optimizarea funcţionării instalaţiei, datele rezultate fiind transmise înapoi în instalaţiile unde operatorul reglează manual noii parametri prescrişi de calculator.

În această situaţie calculatorul poate fi utilizat pentru optimizarea funcţionării mai multor instalaţii chimice în paralel.

Calculatorul a fost livrat tot de Harold Topsoe, iar programele au fost elaborate de acesta în colaborare cu Institutul maghiar de cercetări pentru automatizare. Calculatorul de tip GIER este un calculator de-a doua generaţie fabricat în Danemarca. Motivul achiziţionării acestui calculator constă din faptul că pentru o astfel de maşină Harold Topsoe a pus la punct un număr mare de programe pentru industria chimică.

Pentru determinarea condiţiilor de optimizare a funcţionării instalaţiei a fost necesară elaborarea modelului matematic al instalaţiei care poate fi realizată în două moduri, şi anume:

— pe baza datelor statistice rezultate din măsurări efectuate într-un model experimental sau în instalaţia industrială;

— pe bază de cunoştinţe teoretice privind cinetica reacţiilor şi a altor legi chimice şi fizice.

Dintre aceste două metode, cea din urmă este de preferat completată cu datele cumulate din instalaţie.

Modelul elaborat de Topsoe pe aceste baze, folosind datele unei instalaţii model nu a corespuns întocmai instalaţiei pusă în funcţiune la Petfürdo, o serie de constante trebuind modificate şi adaptate condiţiilor din noua instalaţie.

Harold Topsoe dispune de un program cadru foarte flexibil denumit Plant 1, care cuprinde relaţiile de calcul de bază pentru un mare număr de procese şi operaţii unitare din industria chimică. Acest program cadru permite adaptarea şi realizarea unor modele matematice pentru o gamă largă de instalaţii concrete. Fiecare metodă de calcul utilizată în programul cadru se bazează pe o experienţă îndelungată în domeniul proiectării de instalaţii şi face apel atît la relaţii teoretice, cît şi la date experimentale culese de pe un mare număr de instalaţii puse în funcţiune în ultimii ani.

Pe baza acestor programe detaliate, modelul cuprinde un mare număr de expresii polinomice care permit trecerea în model a unor operaţii sau procese reale. Această metodă a fost aplicată de Topsoe la toate convertizoarele, schimbătoarele de căldură şi la alte categorii de utilaje la care funcţionalitatea poate fi simulată cu ajutorul unor expresii polinomice simple conţinînd un număr redus de variabile.

O dată elaborat modelul polinomic al întregii instalaţii s-a trecut la efectele modificărilor variabilelor care provoacă modificări funcţionale şi ale variabilelor controlate.

În analiza instalaţiei trebuie să se ţină seama în afara modificărilor generate de apariţia unor factori noi care intervin prompt şi de o serie de factori care acţionează lent în timp cum sînt activitatea catalizatorului sau factorul de murdărire pentru randamentul termic al schimbătoarelor de căldură etc. În analiza instalaţiei trebuie determinate periodic valorile numerice ale acestor factori lenţi şi luate în considerare în procesul de optimizare.

Programul de analiză constituie un instrument la dispoziţia conducătorului instalaţiei care îi arată în fiecare săptămînă performanţele instalaţiei, activitatea catalizatorului, gradul de murdărire a schimbătoarelor, randamentul compresoarelor, al separatoarelor etc., şi permite o programare corectă a reviziilor şi reparaţiilor.

Pentru funcţionarea instalaţiei în condiţii optime se măsoară continuu variabilele care pot provoca modificări în funcţionalitatea instalaţiei şi pe baza acestor măsurări se calculează variabilele optime ale variabilelor manipulabile. Modelul de optimizare a instalaţiei constă în principal dintr-un grup de funcţii polimerice puse la punct pe baza unui număr mare de date.

Criteriile de optimizare pot fi:

— cantitate maximă de producţie obţinută indiferent de preţul de cost realizat;

— preţ de cost minim pe tona de produs;

— un criteriu combinat prezentînd o producţie maximă la un preţ de cost plafonat.

Optimizarea pe primul criteriu este inerent limitată la cele mai multe utilaje de limitele de capacitate ale acestora determinate prin proiecte aşa încît operaţiunea de optimizare se limitează în fond la numai o mică parte a instalaţiei.

Îmbunătăţirea continuă a programelor de optimizare constituie o preocupare concretă a specialiştilor din acest domeniu. În prezent Topsoe a reuşit să pună la punct un nou sistem de programare ce prezintă un grad de integrare mai avansat decît programul cadru Plant 1. Acest nou program denumit G.I.P.S. face posibilă elaborarea cu o eficienţă sporită a unor programe de analiză şi optimizare pentru un număr mai mare de instalaţii chimice.

În procesul de condiţionare a îngrăşămintelor s-a experimentat în ultimul timp înaintea granulării o nouă fază, şi anume compactarea care constă din aglomerarea particulelor fine într-un material dens ce rezultă din compactor sub forma unei foi continue. Introducerea acestei faze permite pe de o parte realizarea în fază finală a unor granule de compoziţie foarte omogenă, iar pe de altă parte permite utilizarea pulberilor fine nevalorificate, rezultate de la granulare sau măcinare. Compactarea nu a fost pînă în prezent utilizată industrial decît la sărurile de potasiu pentru reducerea volumului acestora înainte de ambalare, precum şi la condiţionarea unor antidăunători.

Pentru îngrăşămintele cu azot, ca uree sau îngrăşămintele complexe ca fosfaţii de amoniu, utilizarea compactării în condiţionare prezintă următoarele avantaje:

— face posibilă realizarea unei game foarte variate de amestecuri de compoziţii;

— instalaţia de compactare are un gabarit redus şi o productivitate mare şi poate fi automatizată în întregime.

Maşina de compactare propusă este o maşină de brichetare cu valţuri în care valţurile cu adîncituri se înlocuiesc cu valţuri netede.

Valţurile pot exercita asupra pulberilor supuse compactării o forţă de pînă la 300 t şi se reglează în funcţie de caracteristicile materialelor supuse compactării.
Din analizele economice efectuate în cadrul unor instalaţii experimentale rezultă că costul granulării şi compactării variază între 1,05 şi 1,88 dolari pe tonă în funcţie de natura amestecului şi de mărimea instalaţiei. La aceste costuri s-a plecat de la ipoteza că instalaţia se amortizează în zece ani. În cazul în care o astfel de instalaţie funcţionează continuu de-a lungul unui an întreg costul compactării şi a granulării nu depăşeşte un dolar pe tonă.
Amoniacul a găsit o interesantă utilizare în pilele cu combustibili utilizate în cercetările meteorologice, geologice şi oceanografice ca sursă de energie electrică.
În general, în pilele cu combustibil de tip hidrogen-oxigen acesta din urmă se ia din aer, problema deschisă rămînînd cea a găsirii unei surse de oxigen. Cercetările efectuate în ultimii ani au dus la concluzia că amoniacul poate constitui o sursă ieftină de oxigen într-o celulă cu combustibil oxigen-hidrogen. În acest scop amoniacul este cracat în hidrogen şi azot într-o instalaţie alăturată celulei propriu-zise, cu ajutorul unei părţi din energia electrică furnizată de aceasta. Azotul din gazele rezultate la cracarea amoniacului nu trebuie separat din amestec întrucît s-a dovedit că nu au influenţă asupra reacţiilor electrochimice.
Pila cu combustibil experimentală construită după acest procedeu a debitat la temperatura de 125°C, un curent de 170 W sub o tensiune de 12 V. Din această cantitate de curent, circa 60 de W au fost preluaţi de instalaţia de cracare a amoniacului rămînînd disponibilă o cantitate de peste 100 W; consumul de amoniac este de circa 0,5 kg pe kWh.
Viaţa celulei este destul de mare, celulele de acest tip experimentate continuu timp de 7 000 ore dovedind şi după această perioadă o funcţionare corectă.
Cracarea amoniacului decurge la temperatura de 800°C în prezenţa unui catalizator de reniu pe bază de suport de alumină. În măsura în care în perspectivă se va găsi un catalizator de cracare a amoniacului la temperaturi mai reduse, temperatura de cracare va putea fi redusă şi o dată cu aceasta şi consumul de energie electrică necesar cracării.

★ ★ ★

★

În Ungaria se construieşte, cu ajutorul tehnic al Uniunii Sovietice, care va asigura proiectarea şi echipamentul, o fabrică de acid azotic cu o capacitate anuală de 480 000 t. Investiţiile se ridică la 10,5 milioane ruble. Construcţia va începe în 1971, iar darea în producţie la începutul anului 1974.

★

La Alexandria — Egipt în 1971 începe construcţia unui mare complex petrochimic, care va dura cinci ani. Acesta va avea trei unităţi de producţie principale din care două pentru fabricarea maselor plastice cu o capacitate totală anuală de 85 000 t. O parte din materialele plastice o reprezintă policlorura de vinil — 40 000 t/an—fabrică ce se realizează ajutorul R. S. Cehoslovace şi a Republicii Democrate Germane.

★

În Ungaria la Petfürdo în cadrul combinatului de îngrăşăminte complexe, se construieşte o fabrică de amoniac de capacitate 1000 t/zi cea mai mare de acest fel din ţară. Proiectarea şi instalaţiile se realizează cu ajutorul Societăţii Kellogg. În cadrul aceluiaşi combinat se mai construieşte cu ajutorul Uniunii Sovietice o fabrică de acid azotic de 1 350 t/zi, o fabrică de îngrăşăminte complexe NPK de 2 200 t/zi şi una de uree de 600 t/zi care va aplica procedeul Stamicarbon. Societatea Coppée — Rust asigură ingineria completă a unităţilor de îngrăşăminte complexe şi uree.

★

Mitsui Petrochem. Ind. a dat în funcţiune în cadrul complexului de la Ciba, fabrica de anilină de capacitate 20 000 t/an, prima din lume care aplică procedeul Halcon şi care foloseşte ca materie primă fenol şi amoniac.
Noua metodă, pe lîngă faptul că lucrează cu un randament mare de fabricaţie, mai prezintă şi alte avantaje, şi anume investiţii şi costuri de fabricaţie reduse.

★

În Franţa, la Toulouse, este în construcţie o nouă instalaţie pentru fabricarea acidului cianuric şi triclorcianuric, cu o capacitate anuală de 2 000 t, respectiv 1 500 t, care va aplica metoda ONIA. Darea în funcţiune va avea loc în a doua jumătate a anului 1971 şi se vor putea obţine şi alţi derivaţi ai acidului cianuric.

★

În India, la Thana, lîngă Bombay, se construieşte o fabrică pentru producerea anuală a 3 000 t fosfor electrotermic. Aceasta este prevăzută cu un cuptor rotativ complet automatizat, a cărui proiectare şi realizare este asigurată de Societatea Elkem din Oslo.

★

Un nou procedeu pentru obţinerea cărbunelui activ folosit în scopuri industriale, a fost pus la punct de către un grup de cercetători de la Poznan — R. P. Polonă.
Cărbunii, chiar de calitate inferioară, înainte de a fi încălziţi cu sulf, sînt trataţi la o temperatură mult mai joasă decît în cazul metodei obişnuite, ceea ce duce la produse cu calităţi adsorbante ridicate.
Procedeul este în curs de aplicare într-o instalaţie industrială.

★

În Uniunea Sovietică, la Nidznekamsk, lîngă Kazan, (RSSA) este în construcţie o fabrică de butadienă cu o capacitate anuală de 90 000 t ce urmează să producă în cursul anului 1972. Investiţiile sînt evaluate la 25,2 mil. $.
Ingineria şi utilajele sînt asigurate de Societatea Japoneză Mitsubishi.

★

Lîngă Barcelona se construieşte, cu ajutorul tehnical Societăţii italiene Farmitalia, o fabrică de medicamente identică cu cea realizată de aceeaşi societate în Libia la Tripoli.
Darea în producţie va avea loc în a doua jumătate a anului 1971 şi va produce principalele medicamente de bază.

★

Cea mai mare fabrică de acid sulfuric, care foloseşte gazele din industria metalurgică, este în curs de realizare la Ontario — Canada ca urmare a dezvoltării producţiei de fier şi nichel. Investiţiile sînt apreciate la 20 mil. $. Capacitatea de producţie este de 2 300 t/zi (760 000 t anual) şi urmează să intre în funcţiune în a doua jumătate a anului 1972. O parte importantă din produsul finit este destinată exportului, ceea ce ridică probleme privind depozitarea şi transportul.

★

Un contract de colaborare a fost semnat de curînd între Irak şi Polonia privind acordarea de asistenţă tehnică la exploatarea minelor de sulf de la Mosul după metoda poloneză. Întregul proiect va fi finanţat de R. P. Polonă şi se va realiza în 40 de luni. În 1971 producţia de sulf a Irakului va creşte anual cu 100 000 t ajungînd final la aproximativ 1 mil t.

★

În Sicilia, la Termini — Imerese, a început construcţia unei mari uzine chimice, care va produce: carbonat de sodiu, iod, iodură şi sulfaţi de sodiu sau potasiu. Investiţiile se ridică la 24 000 mil. £

★

De curînd a intrat în funcţiune o fabrică de etilenă de 200 000 t/an construită în cadrul complexului de la Gela — Italia. Aceasta va servi la producerea anuală a: 40 000 t polietilenă de densitate mare, instalaţie existentă în construcţie, 10 000 t polietilenă de densitate joasă, 100 000 t diclor-etilenă.

Propilena, în cantitate de 130 000 t/an, se va utiliza ca materie primă la fabricarea, în cadrul aceluiaşi complex, a 35 000 t an polipropilenă şi 36 000 t acrilonitril, instalaţii, de asemenea, în curs de realizare.

★

Un nou procedeu pentru fabricarea metanolului la presiune joasă a fost experimentat cu succes, într-o instalaţie de 150 t/zi, de către firma Lurgi. După această metodă gazele de CO, CO_2 şi H_2 sînt convertite în metanol la 200—300°C şi presiune 27—48 atm, în prezenţa unui catalizator pe bază de cupru.
Avantajul principal al procesului îl constituie faptul că otrăvirea catalizatorului are loc foarte încet, datorită constanţei temperaturii de lucru, în care caz numai au loc reacţii secundare.
Produsul finit conţine 99,9% metanol, 0,02% apă şi 10 p.p.m. etanol.
Pentru fiecare tonă de metanol rezultă şi 1—1,3 t abur de 45 atm.

★

În Anglia, la Baglan Bay, se construieşte o mare instalaţie industrială pentru fabricarea etanolului şi izopropanolului după noua metodă Veba de hidratare directă a etilenei şi propilenei Avantajul principal constă în faptul că faţă de procedeul obişnuit, nu rezultă acid sulfuric care pune probleme de reconcentrare, efluenţi, coroziune. Catalizatorul folosit, a cărui natură nu a fost publicată, este selectiv şi permite randamente mari de transformare în alcool. Temperatura şi presiunea de lucru, relativ moderate, conduc la investiţii şi costuri de fabricaţie scăzute.
Proiectarea şi construcţia este asigurată de societatea Power — Gas.

★

În Franţa, la Mulhouse, este în curs de realizare o unitate industrială pentru purificarea anuală a 1 mil t clorură de sodiu din bazinul minelor de potasiu din Alsacia, cu valorificarea concomitentă a sărurilor de potasiu, iod, brom.

Clorura de sodiu în majoritate este destinată exportului. Intrarea în producţie va avea loc la sfîrşitul anului 1971.

★

În R. F. a Germaniei, la Gelsenkirchen — Buer, a început să producă fabrica de ciclohexan cu o capacitate anuală de 100 000 t.
Instalaţia, proiectată şi realizată de Veba — Chemie, aplică procedeul francez Institute Francais du Petrole.

★

La Huston — Texas, se investesc 4 mil. $ pentru dezvoltarea fabricii de produse anorganice de sinteză. Aici se vor realiza noi catalizatori micro-sferoidali folosiţi la cracarea petrolului în vederea obţinerii gazolinei de calitate superioară, argilă minerală sintetică, acid polisilicic cu suprafaţă specifică mică şi mare, zeoliţi sintetici etc.

★

În Norvegia, la Koppera, se investesc 4,7 mil. $ pentru construirea unui cuptor electric de 25 000 Kw, în vederea fabricării siliciului metalic şi modernizării sistemului de manipulare a materiilor prime şi produsului finit.
Intrarea în producţie va avea loc în trimestrul doi 1972.

★

O fabrică cu o capacitate anuală de 770 000 t alumină este în construcţie lîngă Stade — R. F. a Germaniei, cu posibilităţi de a se extinde la 2,3 mil. t. Producţia este prevăzută a începe în 1973. Proiectarea şi echipamentul se realizează în colaborare cu o firmă de specialitate din S.U.A.

★

La Benghazi — Libia se construieşte un mare complex petrochimic, care va folosi ca materie primă gazele naturale locale. Investiţiile sînt apreciate la 50 mil. $ şi se realizează cu ajutorul tehnic al firmei Westgermane Humboldt — Deutz.

Fabrica de metanol, de 1 000 t/zi, este proiectată şi se montează de Occidental Petroleum — SUA. Intrarea în producţie va avea loc în 1973.

★

După Maroc şi Algeria, Tunisia este unul din importanţii producători africani de fosforite. Astfel, producţia actuală a minelor de la Gafsa este prevăzută a creşte de la 3,2 mil t/an la 7,5 mil. prin construirea a noi staţii de îmbogăţire la 72—75% BPL. Asistenţa tehnică este asigurată de Societatea Heurtey.

★

Consumul de îngrăşăminte, în R. S. Cehoslovacă, va creşte de la 1,25 mil. t în anul 1970 la 1,54 mil. t în anul 1975 şi 1,71 mil. t în anul 1980 fiind astfel repartizat pe tipuri de îngrăşăminte:

	mii t substanţă activă 1970	1975	1980
Îngrăşăminte cu azot	430	522	603
Îngrăşăminte cu fosfor	334	427	450
Îngrăşăminte cu potasiu	490	589	660
Total	1 254	1 538	1 713

★

Uniunea Sovietică construieşte, cu ajutorul tehnic al unui consorţiu americano-japonez, o fabrică pentru producerea a 90 000 t/an butadienă folosind ca materie primă gazele naturale. Aceasta la rîndul ei va servi la obţinerea cauciucului sintetic.
Investiţiile se apreciază la 25 mil. $.

★

Un nou catalizator folosit la fabricarea policlorurii de vinil — faza de polimerizare — a fost experimentat cu succes într-o instalaţie proiectată iniţial pentru 18 t/zi. Aceasta permite reducerea timpului de 12—17 ore necesar în cazul utilizării catalizatorului obişnuit diaurilperoxidul, la 6—9 ore. În acest caz capacitatea de producţie a crescut la 25 t/zi. Noul catalizator nu prezintă pericol de explozie, şi în consecinţă nu trebuie luate măsuri speciale de depozitare, transport şi manipulare.

★

Producţia mondială de amoniac va creşte în perioada 1969—1973 de la 52,67 mil. t la 71,2 mil, ceea ce reprezintă o creştere medie anuală de 7,8%. Producţia ţărilor în curs de dezvoltare va înregistra o creştere substanţială ajungînd la 14,1 mil. t în timp ce a ţărilor dezvoltate va atinge 56,9 mil t, adică o medie de 5,9%.
Cea mai mare dezvoltare o va înregistra Japonia de 12,5%, iar cea mai mică Statele Unite de numai 3%.
Această dezvoltare impetuoasă este posibilă datorită perfecţionărilor aduse tehnologiei de fabricaţie care au dus la construirea de unităţi mari avînd o capacitate zilnică de 1 500 t.
Astfel, în America, în 1969, din 93 unităţi existente în funcţiune, 35 erau întreprinderi mari, moderne. Producţia mondială amoniac (mii t)

	1967	1969	1973
Europa Occidentală	12 379	13 971	18 220
SUA	11 308	14 587	16 395
Asia (fără Japonia şi ţările comuniste)	2 207	2 979	8 093
Uniunea Sovietică	3 890	5 775	7 500
Japonia	2 709	2 992	4 794
America Latină	1 043	1 649	2 995
Canada	1 452	1 511	1 511
Altele	1 648	3 025	3 694
Total	40 180	52 673	71 155

△ △ △

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Prezentarea echilibrelor ternare de schimb ionic. Există puține lucrări cu privire la reprezentarea teoretică și practică a unor sisteme ionice multicomponente. În articol se propune o metodă pentru reprezentarea datelor unui echilibru de schimb ionic ternar: o rășină schimbătoare de ioni în echilibru cu doi cationi, ambii prezenți în faza rășină și în soluția în contact cu aceasta. Se indică expresiile pentru calcularea fracțiilor ionice echivalente și reprezentarea sistemului ternar printr-o diagramă de echilibru triunghiulară.
Metoda a fost verificată experimental pentru sistemul $K^+—Na^+—H^+$ folosind un cationit puternic acid.

Streat, M. și Brignal, D. I. C., Trans. Inst. Chem. Engrs., **48**, nr. 4—6, iul.-aug. 1970, p. 151—155.

Cinetica formării clorurii de metil din metanol și acid clorhidric gazos pe oxid de aluminiu. La rezolvarea problemei raportului de dependență între clor, hidroxid de sodiu și acid clorhidric, a devenit esențială folosirea în continuare a acidului clorhidric. Una din căile aplicate în această direcție în industrie este reacția dintre metanol și acid clorhidric gazos care duce la obținerea clorurii de metil (așa-numita esterificare a metanolului).
În lucrare se studiază cinetica reacției în fază gazoasă, pe catalizator de oxid de aluminiu, precum și îmbătrînirea catalizatorului.
S-a stabilit că reacția este de ordinul unu în raport cu acidul clorhidric gazos și practic independentă de presiunea parțială a metanolului. Viteza de reacție nu este influențată de produșii finali.
Urmărindu-se în continuare influențarea vitezei de reacție de către difuziunea prin porii catalizatorului, s-a constatat că constanta diferențială de reacție este proporțională cu suprafața specifică a catalizatorului și independența de modificație cristalină a acestuia; se observă, însă, o inhibare a reacției datorită difuziunii prin pori. Evaluarea cantitativă a influenței difuziunii prin pori a fost posibilă prin folosirea teoriei lui Thiele pentru reacții de ordinul unu la granule sferice de catalizatori.
În privința îmbătrînirii catalizatorului s-a constatat că suprafața specifică a catalizatorului se micșorează prin îmbătrînire în aceeași măsură ca și activitatea. Slăbirea activității este atribuită blocării suprafeței cu carbon separat.

Schlosser, E. G., Rossberg, M. și Lendle, W., Chem. Ing. Tech. **42**, nr. 19, oct. 1970, p. 1 215—1 219.

Influența condițiilor de obținere asupra suprafeței specifice și porozității catalizatorilor de cobalt-molibden. Catalizatorii de cobalt-molibden se utilizează în numeroase procese industriale, între altele pentru hidrogenarea hidrocarburilor alifatice și aromatice și în procesele de hidrodesulfurare. S-au studiat catalizatorii având raporturi molare Co: Mo de 1:2(22,5% Co); 1:3 (17,02% Co), obținuți prin calcinarea precipitatelor rezultate din reacția dintre soluții de azotat de cobalt și molibdat de amoniu, cu adaos de amoniac. Rezultate optime se obțin efectuînd precipitarea la $pH = 4—5,5$, iar calcinarea la 400°C. În funcție de raportul molar utilizat și de condițiile de lucru, se obțin catalizatori cu suprafața specifică cuprinsă între 5 și 15 m^2/g și cu porozitatea totală variind între 0,2 și 1,0 cm^3/g.

Paryjczak, T., Lewicki, A. și Witekowa, S., Przem. Chem., **49**, nr. 8—9, aug-sept. 1970, p. 495—499.

Activitatea catalitică a tricolorurii de titan în stereopolimerizarea regulată de tip Ziegler-Natta. I. S-au cercetat modificările structurale care au loc în cristalele formei violete a $TiCl_3$ în decursul procesului de măcinare fină în moară cu bile, efectuate în vederea măririi activității catalitice. S-a constatat că prin măcinarea formelor α-, β- și δ-$TiCl_3$, cu aceeași suprafață specifică inițială, în petrol, rezultă materiale cu o activitate catalitică similară. În cazul măcinării uscate, la un același timp de măcinare, activitatea catalitică a formei δ-$TiCl_3$, diferă de cele ale formelor α și β. Prin studii roentgenografice s-a stabilit că activitarea prin măcinare se datorește apariției unor defecte în rețeaua cristalină a $TiCl_3$, acestea constituind ulterior centri de inițiere a procesului de polimerizare.

Kummer, M., Kazda, A. și Zlámal., Z., Chem. Prům. 20 (45), nr. 8, aug. 1970, p. 362—368.

Studiu asupra catalizatorilor de oxidare bazați pe oxizi de Sn—Sb. II. Izomerizarea și dehidrogenarea oxidativă a *n*-butenelor la temperaturi scăzute. Studiindu-se activitatea catalitică, la temperaturi scăzute a oxizilor de Sn—Sb, puri sau în amestec, s-a constatat că la 200°C, SnO_2 și oxizii Sn—Sb pot izomeriza 1-butenă și o pot oxida la butadienă; raportul dintre izomerii *cis*/*trans* ai 2-butenei variază de la valorile echilibrului termodinamic la 200°C (0,5) la valori mai mari de 2,5. Raportul *cis*/*trans* ridicat la 2-butene este atribuit formării simultane de butadienă și rezultă numai atunci cînd se folosește un catalizator capabil să producă această oxidare. Capacitatea de izomerizare la temperatură scăzută a SnO_2 și a oxizilor de Sn—Sb este atribuită prezenței în catalizator a Sn la valență mai mică de 4 și pare să nu aibă legătură cu mecanismul oxidării.
MoO_3 și $Bi_2O_3 . 2Mo_OO_3$ sînt complet inactivi la 200°C în ceea ce privește capacitatea de izomerizare și oxidare, în schimb catalizatorul $Fe_2O_3 — MoO_3$ s-a dovedit a fi foarte activ atît la izomerizarea 1-butenei, cît și la oxidarea ei la CO și CO_2, și probabil, la alți produși de oxidare, dar nu la butadienă.

Trifiro, F., Villa, P. L. și Pasquon, I., Chim. Ind. (Milano), **52**, nr. 9, sept. 1970, p. 857—861.

Sinteza catalizată a sulfurii de carbon din pentan și octan. Au fost studiate reacțiile catalitice între sulf și pentan și sulf și octan, pentru a se stabili condițiile de lucru care duc la randamente bune de sulfură de carbon, fără formare concomitentă de gudroane sau alți produși la suprafața catalizatorului sau în produsul final. Studiul a fost efectuat în domeniul de temperatură 450—700°C cu o serie de catalizatori din oxizi metalici de Cr, Mo, Ni și V depuși pe un suport. S-a stabilit că din oxizii metalici depuși pe un suport cele mai adecvate proprietăți pentru sinteza sulfurii de carbon le prezintă pentoxidul de vanadiu supus unei tratări cu hidrogen sulfurat — cînd rezultă o trisulfură cu formula moleculară $V_2S_{2\,93}$ — și depus pe γ-alumină, cu acest catalizator se minimizează formarea gudroanelor și a reacțiilor secundare.
A fost studiată cinetica reacției de formare a sulfurii de carbon. Ecuația, care, în absența efectelor de transfer de masă, indică viteza totală de formare a sulfurii de carbon cu catalizator pentoxid de vanadiu sulfurat și depus pe γ—alumină este comparată cu ecuația similară formulată pentru un catalizator de silicagel activat.
De asemenea, s-a constatat că folosirea unui catalizator de cracare (silice-alumină) înaintea catalizatorului de sinteză asigură absența unei cantități excesive de depozite de gudroane sau produse secundare, duce la obținerea unei sulfuri de carbon lipsite de mercaptani și mărește conversia în sulfură de carbon.

Thomas, W. J. și Naik, S. C., Trans. Inst. Chem., Engrs., **48**, nr. 4—6, iul.-aug. 1970, p. 129—139.

Hidrogenoliza hidrocarburilor pe catalizator de nichel. Au fost studiate reacțiile de hidrogenoliză în fază gazoasă catalizate de nichel la hidrocarburi alifatice, aliciclice și alchilaromatice, urmărindu-se acțiunea selectivă a unor catalizatori de nichel în timpul ruperii diferitelor legături în hidrocarbură. S-a constatat că catalizatorii de nichel-alumină coprecipitați manifestă o mai bună selectivitate la ruperea diferitor tipuri de legături în hidrocarburi decît catalizatorii de nichel pe suport obținuți prin impregnare.
De asemenea s-a urmărit estimarea influenței structurii hidrocarburii asupra reactivității hidrogenolitice. Pentru aceasta reactivitatea hidrocarburilor a fost comparată pe baza unor măsurători cinetice și valorile obținute pentru constanta de viteză au fost corelate cu ecuația lui Taft.

Bazant, V. și Kochloefl, K., Chim. Ind. (Milano), **52**, nr. 9, sept. 1970, p. 870—876.

INGINERIE CHIMICĂ

Influența transferului de căldură și a schimbului de masă între particulă și gaz asupra vitezei unei reacții catalitice. Se studiază modelul matematic și experimental, influența transferului de căldură și de masă între particulă și gaz asupra comportării unei particule singulare de catalizator, pe exemplul unor reacții puternic exoterme (reacția între hidrogen și oxigen, hidrogenarea benzenului). Se măsoară cu ajutorul unor termoelemente temperatura unei particule de catalizator (cilindru de 7× 7 mm, platină pe oxid de aluminiu, temperaturi −20 pînă la +100°C).
Pe baza modelului matematic se pun în evidență existența unui regim cinetic și a unui regim de transfer de masă, funcție de presiunea parțială a hidrogenului.

Harak, J. și Jiráček, F. Chem. Tech. (Berlin) **22**, nr. 7, iul. 1970, p. 393–396.

O nouă metodă de distilare discontinuă. Se prezintă o nouă metodă de a conduce o fracționare discontinuă care prezintă multe avantaje față de metodele tradiționale. Instalația constă dintr-o coloană cu două rezervoare: un rezervor în partea superioară pentru distilat și unul la partea inferioară pentru colectarea reziduului. Prima etapă a operației constă în distribuirea produsului ce trebuie distilat în cele două rezervoare, în aceeași proporție în care trebuie să rezulte distilatul și reziduul; urmează apoi separarea în coloană la reflux total. Distilarea se oprește cînd în cele două rezervoare se găsesc distilatul, respectiv reziduul.
Sînt discutate avantajele metodei, și anume: economie de lucru, utilizarea la maxim a capacității de fracționare a coloanei, economie de timp și de vapori atunci cînd trebuie purificate produsele ce conțin impurități volatile, ușurința de reglare automată a coloanei, separarea componenților puri dintr-un amestec printr-o singură distilare etc.

Bortolini, P. și Guarise, G. B., Ing. chim. Ital., **6**, nr. 9, sept. 1970, p. 150–158.

Un model matematic al unui reactor adiabatic cu multe straturi pentru sinteza metanolului. Se descrie un model matematic stabilit pentru proiectarea și simularea reactorilor catalitici cu multe straturi. Un asemenea reactor constă în esență dintr-un număr de straturi de catalizator care, cu aproximație satisfăcătoare, pot fi considerate adiabatice, cu o răcire indirectă între gazul unui strat și cel al stratului următor și, eventual, dintr-un ultim strat neadiabatic cu tuburi implîntate în catalizator.
După ce se arată, în general, cum se stabilește modelul matematic se trece la schema programului de calcul (în limbaj FORTAN V pentru un calculator UNIVAC 1108). Comportarea modelului matematic și a programului calculatorului a fost testată prin efectuarea unui calcul de simulare pentru un reactor industrial destinat sintezei metanolului. Acest reactor este alcătuit din 4 straturi adiabatice plus un strat neadiabatic, cu tuburi implîntate în catalizator. Rezultatele sînt în concordanță cu datele experimentale.

Collina, A., Buzzi Ferrarris, G. și Dente, M., Chim. Ind. (Paris). Génie Chimique, **103**, nr. 14, sept. 1970, p. 1 751–1 759.

Determinarea automată a dimensiunilor particulelor aflate în suspensie. S-a construit un nou tip de aparat automat care servește pentru determinarea dimensiunilor particulelor de materiale anorganice aflate în stare de suspensie. Funcționarea aparatului se bazează pe determinarea variației densității suspensiei de material pulverulent în funcție de timpul de sedimentare. Rezultatele obținute cu ajutorul noului tip de aparat sînt în concordanță cu cele obținute prin metoda Andreason. Se dă schema aparatului.

Jelinek, Z. și Cyprian, K., Chem. Prům., **20**, (**45**), nr. 8, aug. 1970, p. 386–388.

Utilizările industriale ale sitelor moleculare și bazele de calcul ale acestora. Sînt prezentate caracteristicile fundamentale fizico-chimice ale sitelor moleculare pe bază de zeoliți sintetici. În prezent sitele moleculare se utilizează în industrie: pentru uscarea unor gaze și lichide, drept catalizatori în petrochimie, pentru separarea amestecurilor de hidrocarburi lichide și gazoase, pentru desulfurarea hidrocarburilor etc. Au fost deduse expresiile matematice pentru calculul coloanelor cu strat fix de sită moleculară, care permit determinarea eficienței procesului de adsorbție și a condițiilor de regenerare a adsorbantului. Metoda de calcul propusă poate fi utilizată pentru proiectarea coloanelor cu site moleculare.

Koch, R. și Michalak, S., Przem. Chem., **49**, nr. 8–9, aug.-sept. 1970, p. 465–470.

COROZIUNE

Inhibitori de coroziune organici în vopsele și lacuri. Ținînd seamă de importanța crescîndă pe care o marchează inhibitorii organici de coroziune, în articol sînt prezentate cele mai importante tipuri, de asemenea, inhibitori folosiți în industria lacurilor și vopselelor. Se discută caracteristica lor chimică, influențele fizice asupra inhibitorilor (temperatura, viscozitatea și pH-ul mediului), mecanismul acțiunii inhibitorilor la $p\mathrm{H} < 6{,}5$, precum și proprietățile specifice și nespecifice pe care trebuie să le prezinte inhibitorii pentru a fi folosiți cu eficiență.

Akstinat, M. H. Farbe Lack, **76**, nr. 10, oct. 1970, p. 988–993.

CHIMIE ANORGANICĂ

Disociația oxizilor de vanadiu. Pe baza analizelor termodinamice s-a studiat caracterul disocierii principalilor oxizi de vanadiu, și anume: VO, V_2O_3, V_2O_4, V_4O_{13} și V_2O_5. S-au determinat: activitatea vanadiului în oxizi; presiunile parțiale ale componenților, temperaturile exacte de disociere. Din calcule a rezultat că monoxidul de vanadiu este stabil pînă la temperatura de 2535°K, iar oxidul de vanadiu V_5O_{13} este stabil numai pînă la 1570°C. Cel mai stabil oxid al vanadiului este V_2O_6, care nu se descompune în intervalul cel mai larg al presiunilor parțiale ale oxigenului. S-a construit diagrama de echilibru a oxizilor de vanadiu.

Kulikov, I. S., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Metalli, nr. 3, mai -iunie 1970, p. 78–83.

Sinteza și unele proprietăți ale selenitului de cupru. Un nou compus, piroselenitul de cupru, $CuSe_2O_5$, a fost obținut prin încălzirea în fiolă închisă, la 390–400°C, a unui amestec de oxid de cupru cu bioxid de seleniu în exces. Piroselenitul de cupru se prezintă sub formă de cristale de culoare verde intens, nehigroscopice, cu greutatea specifică de 4,52 ± 0,01 g/cm³. Prin disociere termică, piroselenitul de cupru trece în selenit de cupru. S-au determinat parametrii rețelei cristaline a noului compus.

Pecikovski, V. V., și Makatun, V. N., J. Neorg. Him., **15**, nr. 8, aug. 1970, p. 2052–2055.

Oxidarea seleniurii de cadmiu cu oxigenul din aer. Fotosensibilitatea seleniurii de cadmiu crește considerabil în urma calcinării acesteia în aer, la temperaturi de 400–600°C, cînd are loc oxidarea parțială pînă la selenit de cadmiu, conform reacției: $CdSe + 3/2\ O_2 \rightarrow CdSeO_3$.
S-a stabilit că bromura de potasiu este un catalizator eficient al procesului de oxidare. Folosind spectroscopia în infraroșu s-au cercetat structurile compușilor formați în decursul diferitelor faze ale oxidării.

Orlov, I. F., Semenskaia, I. V. și Beloțerkovskaia N. G., J. Neorg. Him., **15**, nr. 9, sept. 1970, p. 2315–2317.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Bazele fizico-chimice a le procedeelor bazate pe extracție pentru producția acidului fosforic. Sînt indicate bazele fizico-chimice ale procesului de cristalizare a sulfatului de calciu în decursul procesului de obținere a acidului fosforic prin procedeul cu extracție. Sînt prezentate studiul condițiilor de formare a germenilor de cristalizare și modul în care are loc creșterea cristalelor de sulfat de calciu, diagrama de echilibru a sistemului $CaSO_4$ —H_3PO_4 cu delimitarea domeniilor de pe diagramă în care procesele de extracție sînt teoretic posibile, precum și factorii care influențează desfășurarea proceselor de extracție.

Schroeder, J., Zielniski, St., Skudlarska, W. și Tendaj, B., Przem. Chem. **49**, nr. 8–9, aug.-sept. 1970, p. 571–575.

Obținerea pigmenților pe bază de oxid feric din diferite materii prime. S-au cercetat caracteristicile de pigment ale oxizilor ferici obținuți prin descompunerea

termică a unei serii de materii prime (sulfat feros, $FeSO_4 . 7H_2O$; sare Mohr, $(NH_4)_2 . Fe(SO_4)_2 . 6H_2O$; oxalat de fier, $FeC_2O_4 . 2H_2O$; carbonat de fier ($FeCO_3$). S-a cercetat prin metoda termogravimetrică mecanismul de descompunere a sărurilor cercetate şi s-a urmărit intensitatea coloraţiei probelor obţinute la diferite temperaturi de calcinare. Pe baza cercetărilor efectuate se poate stabili tehnologia optimă de obţinere a pigmenţilor pe bază de Fe_2O_3 din diferite săruri de fier.

Balek, V., Chem. Prům., **20 (45)**, nr. 8, aug. 1970, p. 357–362.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Metafosfatul de potasiu $(KPO_3)_n$-îngrăşământ binar concentrat. Metafosfatul de potasiu, $(KPO_3)_n$, se obţine fie prin topirea unui amestec de KCl şi P_2O_5 în prezenţa vaporilor de apă, fie prin acţiunea acidului fosforic asupra clorurii de potasiu, urmată de deshidratarea KH_2PO_4 format. Principalul avantaj al utilizării metafosfatului de potasiu se datoreşte faptului că acesta este un îngrăşământ concentrat, spre deosebire de celelalte îngrăşăminte fosfatice, care conţin cantităţi importante de balast nevaloros.
Se prezintă cercetările efectuate asupra obţinerii metafosfatului la temperaturi mai coborîte decît temperatura produsului finit. S-au stabilit condiţiile optime de efectuare a procesului şi s-a confirmat posibilitatea producerii $(KPO_3)_n$ din acid fosforic hidratat, fără concentrare. S-a stabilit influenţa adaosurilor de CaO, MgO şi B_2O_3 asupra caracteristicilor produsului.

Glabisz, U. şi Smela, M., Przem. Chem., **49**, nr. 8–9, aug.-sept. 1970, p. 485–489.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Prelucrarea hidrometalurgică a clorurilor metalelor neferoase şi rare. Prin clorurarea cenuşilor de pirită rezultă un concentrat de fier şi un condensat care conţine clorurile volatile ale metalelor neferoase şi preţioase. Acesta constituie 2,5% în greutate faţă de greutatea cenuşilor iniţiale. În articol se prezintă principalele tehnologii de prelucrare ale clorurilor volatile, cu separarea selectivă a metalelor componente şi valorificarea clorurii de calciu. Se analizează comparativ procedeele arătate şi se dau date privitor la economicitatea acestora (preţ de cost, valoarea globală a producţiei marfă, beneficii, ş.a.).

Spiridonova, V. I., Mironova, I. N. şi Reznik, I. D. Ţvet. Metalli, **43**, nr. 7, iul., 1970, p. 19–23.

Intensificarea proceselor de decuprare a nămolurilor de la electroliza cuprului. Nămolurile care se acumulează în celulele pentru electroliza cuprului conţin Cu, Pb, Se, Te, Au, Ag, metale platinice şi alte impurităţi. Circa 70% din componenţii nămolului se găsesc sub formă metalică, iar restul de 30% sub formă de oxizi, sulfuri, seleniuri şi telururi (Cu_2O, Cu_2S, Cu_2Se, Cu_2Te ş.a.). A fost exprimentat, în condiţii de laborator şi micropilot, un nou tip de aparat pentru decuprarea rapidă şi eficientă a nămolurilor. Aparatul este prevăzut cu un agitator prin care se face şi admisia aerului necesar pentru oxidarea cuprului metalic. În urma asigurării unui contact intim între particulele de nămol şi bulele de aer, decuprarea se efectuează în decursul a 1–2 ore, cu un randament de 87–90%.

Mekler, L. I., Iaşcenkova, V. M. şi Buketov, E. A., Ţvet. Metalli, **43**, nr. 7, iul., 1970, p. 27–29.

Metodă pentru scurtarea timpului de determinare a randamentului de curent la electroliza aluminiului. Pentru determinarea randamentului de curent în instalaţiile industriale de electroliză a aluminiului, s-a folosit izotopul radioactiv Au-198, care s-a introdus în metalul topit din celulele de electroliză urmărite. La intervale de 6 ore s-au colectat apoi din celule probe de aluminiu conţinînd trasorul radioactiv şi s-a dozat radioactivitatea aliajului Al – Au cu ajutorul unui contor de scintilaţie. După 72 ore se calcula randamentul de curent, eroarea fiind de 0,8–1%.

Demakov, I. P., Barabanov, P. S., Paramonov, S. A. şi Ţvetkov, M. N., Tvet. Metalli, **43**, nr. 8, aug. 1970, p. 41–43.

Procedeu pentru valorificarea deşeurilor pulverulente de aliaje dure cu un amestec de acid azotic şi fosforic. Deşeurile pulverulente de aliaje dure, provenite din uzura sculelor aşchietoare, conţin cantităţi considerabile de carburi de wolfram, titan, cobalt, abraziv (SiC) şi pulbere de fier. Conţinutul de metale valoroase este de 2–16% WO_3 şi 0,2–2,5% Co. A fost elaborată o tehnologie de valorificare a deşeurilor, bazată pe atacul acestora cu un amestec de acid azotic şi acid fosforic, care asigură oxidarea wolframului din carbura de wolfram pînă la wolfram hexavalent şi solubilizarea acestuia sub formă de acid fosfowolframic. Acidul fosfowolframic se extrage apoi din soluţie cu tributilfosfat, randamentul extracţiei fiind de 97–98%. Reextracţia se efectuează cu o soluţie 10% NaOH, obţinîndu-se Na_2WO_4.

Şapiro, K. I., Kuzmiceva, K. I. şi Evstigneeva, E. D, Ţvet. Metalli, **43**, nr. 8, aug. 1970, p. 52–54.

SUBSTANŢE PURE

Obţinerea cuprului de înaltă puritate prin extracţie cu solvenţi selectivi. Procedeul clasic de fabricare a cuprului prin cementare cu şpan de fier a soluţiilor obţinute prin leşierea minereurilor cu conţinut de cupru prezintă o serie de dezavantaje, ca, de exemplu, problemele ridicate de manipularea şpanului sau deşeurilor de fier, pierderi de acid prin soluţia de sulfat de fier etc.
Prin introducerea unui solvent selectiv cuplat cu rafinarea electrolitică a cuprului, se poate recupera practic tot cuprul din leşie, se evită impurificarea acestuia cu ioni de Fe şi manipula rea şpanului de Fe. Puritatea cuprului obţinut în acest mod se ridică la peste 99,9%, în timp ce în cazul cementului de cupru ea nu se poate ridica la mai mult de 83%, metalul fiind contaminat cu fier şi alte impurităţi. Într-o nouă instalaţie intrată în funcţiune se lucrează cu o soluţie cu un conţinut de 1 g Cu/l care este amestecată intens cu un nou solvent selectiv, denumit LIX-64, ce extrage selectiv numai ionii de Cu^{2+}, din ceilalţi ioni prezenţi, la un $pH = 2$. Randamentul de extracţie faţă de cationii Cu^{2+} este, la această fază, de 98%.
Într-o serie de baterii de amestecare – sedimentare, soluţia conţinînd cuprul este retrecută în electrolit cu ajutorul unei soluţii concentrate de acid, care regenerează în acest mod şi solventul organic. Electrolitul este trecut apoi la căzile de rafinare clasică cu catozi de cupru.
Producţia zilnică a instalaţiei se ridică la circa 20 t cupru electrolitic, cu următoarea compoziţie (procente în greutate):

99,9% Cu; 0,004% Ca; 0,0038% Fe; 0,0004% Ni;

0,0007% Zn şi 0,00001% Mg; Mn şi Sn lipsesc cu desăvîrşire.
Consumurile specifice sînt: solventul 1,44 l/kg Cu electrolitic; acidul sulfuric: 4,4–15 kg/kg Cu electrolitic, iar energia electrică: 2,2 kW/kg Cu electrolitic.

Mc. Garr, J. H., Chem. Eng., **77**, nr. 17, aug. 1970, p. 82–84.

Purificarea cuprului prin topire zonară. S-a cercetat purificarea avansată a cuprului prin topire zonară repetată. După 10–12 zonări în vid înaintat a cuprului de puritate avansată, marca B-3 (99,999% Cu) s-a obţinut un cupru foarte pur, avînd $\delta_0 = 7 \cdot 10^{-5}$. Pornind de la cupru marca MOO ($\geq$ 99,99% Cu), prin încălzire în vid timp de 4 ore la 1450°C, urmată de 15–20 zonări, se obţine cupru cu $\delta_0 = 6 \cdot 10^{-4}$. O purificare mai avansată nu se poate realiza datorită impurităţilor de Fe şi Ni prezente în cupru şi care se îndepărtează într-o măsură foarte redusă prin zonare. În cazul purificării prin zonări repetate are loc o purificare avansată de: Ca, Ba, Zr, Ta, Nb, Tl, O_2; o purificare cu eficienţă medie de: Te, Mo, Bi; o purificare cu eficienţă relativ scăzută de: Ag, Cr şi, în special, Si.

Aleksandrov, B. N., Ribalcenko, L. F. şi Dukin, V. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Metalli, nr. 4, iul.-aug., 1970, p. 68–75.

RADIOCHIMIE

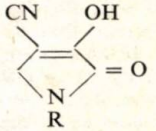
Sulfoxidarea unor hidrocarburi cu catenă lungă cu ajutorul radiaţiilor γ. Pentru startul sulfoxidării, adică al adiţiei bioxidului de sulf şi oxigenului pe hidrocarburi, se pot folosi atît raza UV, cît şi radiaţii γ.
În articol sînt descrise încercările de sulfoxidare într-o instalaţie semiindustrială a unui amestec de *n*-alcani cu $C_{19} - C_{19}$ cu radiaţii γ provenite de la o instalaţie de iradiere cu ^{60}Co. S-a constatat că randamentul de formare a acizilor sulfonici este

la 20°C practic independentă de durata menţinerii în reactor; el creşte, însă, proporţional cu puterea 1/2 a dozei de radiaţii şi scade cu temperatura.
Soluţii de sulfonaţi de sodiu obţinute din acizi manifestă bune proprietăţi superficial active şi de spălare; în scurt timp ele se pot degrada biologic pînă peste 98%.
Rösinger, S., Chem. Ing. Tech., **42**, nr. 19, oct. 1970, p. 1 236–1 239.

CHIMIE ORGANICĂ

Despre α- şi β- nitroguanidine. Conform unor date din literatură, nitroguanidina poate fi obţinută sub două forme cristaline diferite, desemnate ca modificaţii desmotrope. Produsul cristalizat în ace lungi a fost denumit nitroguanidină α, iar cel cristalizat în lamele mici a fost denumit nitroguanidină β.
Urmărind să verifice problema desmotropiei, autorul a sintetizat cele două forme şi după obţinerea lor cromatografic pure, le-a supus unor metode de analiză fizico-chimice moderne (spectroscopic IR, UV, RMN, difractic X, analiză termică diferenţială; pentru a le putea distinge. Rezultatele obţinute au demonstrat, însă, că ipoteza care explică cele două forme — α şi β — ale nitroguanidinei prin existenţa unei desmotropii nu poate fi confirmată. În ambele forme, atît în stare dizolvată, cît şi în stare solidă, este prezent un singur tip molecular şi cele două forme cristalizează în aceeaşi reţea cristalină. Singurele diferenţe sînt aspectul exterior al cristalelor şi comportarea la încălzire la temperatură crescută.
Ripper, E., Chim. Ind. (Paris), Génie Chimique, **103**, nr. 14, sept. 1970, p. 1 763–1 765.

Unii derivaţi ai pirolidinei. Pirolin-2-onele (I) au fost obţinute prin condensarea, catalizată de baze, a oxalatului de etil cu β-cianoetilamine.



(I)

În articol se descrie prima sinteză a compusului de bază [R = H], precum şi a unor noi pirolidone derivate. Sînt discutate reacţiile şi structurile compuşilor I. Concluziile autorilor sînt în parte diferite de cele ale altor cercetători.
Bailey, K. şi Rees, A. H., Can. J. Chem., **48**, nr. 16, aug. 1970, p. 2 512–2 516.

Derivaţi ai fosfopirimidinei. S-a studiat reacţia 1,1,3-triclor-4-cian-5-triclor-(diclor)-metil-1-fosfopirimidinei cu amine alifatice şi aromatice, cu alcooli şi fenoli. În urma reacţiei cu aminele alifatice funcţie de bazicitatea, structura şi cantitatea aminei se obţin derivaţi ai fosfopirimidinei mono-, di-, sau triaminosubstituiţi; cu aminele aromatice se formează doar monoderivaţi.
Derivaţii fosfopirimidinei mono-, di- şi triaminosubstituiţi se obţin cu randamente variind între 69 şi 98%.
Reacţia cu fenolul decurge cu formare de triaroxiderivaţi ai fosfopirimidinei, care se obţin, de asemenea, şi din triclorfosfopirimidine substituite cu arilaţi sau alcoolaţi de sodiu, randamentele fiind cuprinse între 61 şi 70%.
Cercetările biologice au arătat o activitate antimicotică ridicată a fosfopirimidinelor care conţin în nucleul benzenic atomi de halogen.
Bodnarciuk, N. D., Gavrilenko, B. B. şi Derkaci, G. I., J. Obş. Him., **40**, nr. 7, iul. 1970, p. 1 466–1 469.

NDUSTRIE ORGANICĂ. MEDICAMENTE

Realizarea de instalaţii uriaşe în domeniul etilenei şi propilenei. Pornind de la necesităţile crescînde de materiale plastice, autorul prezintă implicaţiile în domeniul instalaţiilor de piroliză pentru producţia monoalchenelor.
Se face o revedere a eficienţei producţiei de etilenă şi propilenă, bazat pe materiile prime disponibile în diferite ţări.
Tendinţa în construcţia de instalaţii noi se îndreaptă în special către capacităţi mari, peste 350 000 t/an etilenă, iar în ultimul timp s-a trecut chiar la realizarea de unităţi cu o capacitate nominală de 500 000 t/an etilenă. Costurile de producţie pentru o astfel de instalaţie sînt de două ori mai reduse decît cele ale unei instalaţii cu o capacitate de numai 50 000 t/an. Opririle instalaţiei sau exploatarea ei numai la circa 80% din capacitate, are o influenţă negativă asupra eficienţei economice, ceea ce implică o întreţinere atentă şi un studiu detaliat al nevoilor pieţii pentru desfacerea produselor.
Strelzoff, S. Z., Chem. Eng. **77**, nr. 18, aug. 1970, p. 75–82.

Un nou procedeu de fabricare a ureei cu reciclare totală. Se prezintă un procedeu de fabricare a ureei cu reciclul total care oferă o serie de avantaje faţă de cele anterioare, datorită faptului că utilajul este de dimensiuni mai mici şi, deci mai ieftin, precum şi datorită eficienţei mai mari a reactorului şi consumului de abur mai redus. O instalaţie cu o capacitate de 700 t/zi a intrat în funcţiune recent în Italia, iar o alta, cu o capacitate de 1 000 t/zi este în curs de execuţie.
Caracteristicile procedeului sînt: un raport molar superior $NH_3/CO_2 = 3{,}4$; un raport molar H_2O/CO_2 redus = 0,65; un grad de conversie înalt în reactor de 0,6; un conţinut redus de apă în reciclul de carbamat, mai mic de 20%.
Comparat cu celelalte procedee, noua tehnologie oferă în continuare avantaje deoarece: utilajele, la aceeaşi capacitate, sînt mai mici, datorită conversiei superioare în faza de reacţie; condiţii de exploatare mai blînde (temperaturi şi presiuni mai reduse, coroziune mai redusă), deci costuri mai reduse de investiţie şi de producţie; consum de abur egal sau mai redus.
Produsul are un conţinut de biuret mai mic de 0,5%. Consumurile specifice sînt: 575 t NH_3/t şi 760 CO_2/t.
* * * Hydrocarbon Processing, **49**, nr. 8, aug. 1970, p. 111–112.

Gazul de sinteză pentru fabricarea alcoolilor oxo. Autorii compară trei moduri de a produce gazul de sinteză bazate pe materii prime diferite: gaz natural, fracţiune nafta şi oxidarea parţială a păcurii, luînd în considerare principalii indicatori economici.
Se stabileşte că procedeul care foloseşte păcura este cel mai economic, cînd preţul materiei prime nu depăşeşte 10–15 DM/t.
Comparaţia se face pentru instalaţii cu o capacitate de producţie de 10 000 Nm^3/h gaz de sinteză, cu un raport H_2/CO de 1:1 şi 1,24:1 şi o puritate de 98,9%-vol., livrat secţiei de sinteză la o presiune de 326 kg/cm^2.
Berg. van Den, G. J. şi colab., Chem. Process Eng., **51**, nr. 8, aug. 1970, p. 53–57.

Obţinere de economii la fabricarea cloramfenicolului prin folosirea stirenului ca materie primă. Autorul redă progresele realizate în Italia de către una dintre firmele producătoare de produse farmaceutice, prin utilizarea, la realizarea unei instalaţii noi de fabricare a antibioticului cloramfenicol, a tehnologiei proprii, care foloseşte stirenul, ca materie primă.
Procedeul clasic se bazează pe o succesiune de faze avînd ca materie primă *p*-acetofenona şi alcoolul cinamic, reacţiile decurgînd în fază solidă.
Folosirea stirenului, pe lîngă faptul că oferă posibilitatea unei tehnologii care să decurgă în întregime în faza lichidă, apare foarte atractivă sub aspect economic deoarece preţul de vînzare al stirenului pe piaţa internaţională este de circa 30 de ori mai mic decît al *p*-nitroacetofenonei şi, respectiv, de 20 de ori mai redus de cît cel al alcoolului cinamic. În calculul preţului de cost al cloramfenicolului, valoarea materiilor prime au o pondere foarte mare (circa 45–65%) aşa încît se estimează o reducere a costurilor materiilor prime cu circa 15%.
Principalele faze ale noii tehnologii sînt: bromurarea catalitică a stirenului cu obţinerea ω-bromstirenului care, în prezenţa succesivă a amoniacului şi a formaldehidei, duce la obţinerea D/L-6-fenil-5-amino-1,3-dioxanului. Ultimul intermediar este hidrolizat catalitic în D/L-1-fenil-2-amino-1,3-propandiolul, cu recuperarea simultană a formaldehidei. Se face o purificare pe răşini schimbătoare de ioni, urmată de separarea dextro-izomerului care în continuare este nitrat pentru a se obţine, în final, cloramfenicol.
Heath, A., Chem. Eng., **77**, nr. 18, aug. 1970, p. 60–62.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea colorimetrică a etilenei în aer. Se descrie o metodă colorimetrică de determinare a etilenei în aer. Metoda se bazează pe proprietatea unor substanţe cu dublă legătură marginală de a se oxida cu permanganat de potasiu (soluţie 2%) şi acid periodic (în soluţie 5% H_2SO_4) la formaldehidă.
Se dau modul de preparare al probelor, condiţiile de lucru (lungime de undă = 574 nm; grosimea stratului de probă

= 20 mm). Curba etalon se trasează cu o soluție de etilenglicol care se oxidează cantitativ cu HJO_4 la HCHO. Valoarea coeficientului empiric de transformare a etilenglicolului în etilenă este 1,25.
Sînt date valorile determinărilor etilenei cu utilizarea curbei etalon pentru etilenglicol.
Rezultatele au fost prelucrate cu ajutorul metodei statisticii matematice, pentru un număr redus de experiențe constatîndu-se reproductibilitatea acestora.
Substanțe ca formaldehidă, metanol, butenă, propenă și alți compuși cu dublă legătură marginală perturbă determinarea.

Gronsberg, E. S., Him. Promîșl., nr. **10**, oct. 1970, p. 775–776.

Determinarea polarografică indirectă a microcantităților de formaldehidă în soluții apoase. În scopul creșterii sensibilității metodei polarografice de determinare cantitativă a formaldehidei la nivel de 9 g în soluții apoase, s-a pus la punct o metodă care se bazează pe condensarea cu 1,6-hexametilendiamina în soluții-tampon la $p\mathrm{H} = 10{,}4$; se formează o bază Schiff polarografic activă. Ca soluție-tampon se folosește un amestec echimolar de soluție de adipat de hexametilendiamină 0,1 M și de soluție KOH 0,1 M.
Alți compuși carbonilici (de exemplu, aldehidă acetică, aldehida propionică și aldehida butirică) nu perturbă determinarea cantitativă a formaldehidei.
Concentrația minimă determinabilă de formaldehidă în soluția apoasă este de 0,15 μg/ml.
Eroarea standard nu depășește ± 1,5%.

Iguatiev, I. U. S., Strukova, M. P., Volkova, L. E. și Miheeva, L. A., J. Analit. Him., **25**, nr. 7, iul. 1970, p. 1 389–1 391.

Determinarea impurităților de cadmiu metalic și a oxidului de cadmiu în sulfura de cadmiu. Cadmiul metalic prezent în sulfura de cadmiu se determină prin distilare termică în atmosferă de azot la temperatura de 520°C, iar oxidul de cadmiu — prin dizolvare selectivă în acid acetic glacial. În continuare, cadmiul se determină spectrofotometric, pe baza reacției colorimetrice cu ditizona, la o lungime de undă de 520 nm.

Tumanov, A. A. și Sahverdi, N. M., Zavodsk Lab., **36**, nr. 8, 1970, p. 918–919.

Utilizarea hidrazinei pentru determinarea amperometrică a telurului. A fost pusă la punct o nouă metodă iodometrică-amperometrică pentru determinarea telurului, fără separarea prealabilă a acestuia de elementele însoțitoare. Metoda se bazează pe reducerea telurului în mediu acid cu praf de zinc, urmată de oxidarea telurului elementar cu iod în prezență de carbonat acid și titrarea excesului de iod cu hidrazină. Titrarea amperometrică se efectuează la un potențial de + 0,1 V. Metoda a fost verificată în condițiile analizării unor produse industriale.

Kliueva, R. I., Songhina, O. A., Zaharov, V. A. și Elțo, O. P., Zavodsk. Lab., **36**, nr. 7, 1970, p. 794–795.

Determinarea fotometrică a cobaltului cu acid fosfomolibdenic. S-a elaborat o nouă metodă de determinare cantitativă a cobaltului din oțeluri, săruri de nichel și nichel metalic. Metoda se bazează pe reducerea acidului fosfomolibdenic pînă la albastru de molibden, cu ajutorul ionilor de cobalt bivalent, în prezență de complexon III. Durata unei determinări este de 15–20 minute. Eroarea medie a metodei este de ± 2%, iar sensibilitatea de 3.10^{-6} g în 50 ml soluție finală.

Klocikovski, S. P. și Cistota, V. D. Zavodsk. Lab., **36**, nr. 8, 1970, p. 911–912.

Formarea unui complex între titan (III) cu acid cromotropic și unele baze din seria antipirinei. S-a studiat spectrofotometric formarea complexului titanului trivalent cu acid cromotropic și cu cincisprezece derivați ai antipirinei.
Prin metoda deplasării echilibrelor și a seriilor izomolare s-a stabilit că raportul molar al componenților în complex este de 1:1:1. S-a stabilit de asemenea, că maximul de absorbție a soluțiilor apos-alcoolice (40%) a compușilor formați și a extractelor acestora cu cloroform este cuprins între 520 și 530 nm, intervalul optim de aciditate între 0,1 și 2,5 NHCl, iar coeficientul molar de extincție $4-5 \cdot 10^3$.
S-a stabilit o metodă fotometrică cu extracție simplă pentru determinarea titanului în prezența Fe(III), Cr(VI), V(V), Al, Ni, Mo.

Busev, A. I. și Solovieva, N. G., J. Analit. Him., **25**, nr. 7, iul. 1970, p. 1 324–1 329.

DIVERSE

Tabletarea produselor farmaceutice. Autorul descrie principalele mașini de tabletat și luînd în considerare caracterul de operație unitară a tabletării, definește principalele aspecte teoretice ale compactizării.
Dintre utilajele mai principale sînt prezentate mașinile de tabletat cu o singură matriță, mașinile rotative cu matrițe multiple precum și încercările făcute pentru creșterea capacității mașinilor la peste 6 000 tablete/min, respectiv 10 000 tablete/min.
Discutarea aspectelor teoretice ale tabletării sînt legate de aplicarea ecuației lui Sbaxby și Evans, care prezintă presiunea în materialul supus tabletării ca o funcție de adîncimea matriței:

$$p = p_m \, [1 - \exp \, (-kx])$$

în care:
p este presiunea exercitată;
x — adîncimea la care se face determinarea;
k — o constantă, iar p_m — presiunea maximă constantă care se realizează la o anumită distanță de suprafață.
Ceea ce este important în cazul tabletelor de medicamente sau de alte produse, este păstrarea unei stabilități dimensionale. Chiar după ce presiunea asupra matriței a fost îndepărtată, materialul continuă să exercite o presiune asupra pereților matriței, datorită tensiunilor interioare ceea ce duce cîte o dată la sfărîmarea ei chiar în matriță. Articolul descrie în continuare metodele pentru evitarea unor astfel de situații.

Ridgway, R., Chem. Process Eng., **51**, nr. 8, aug. 1970, p. 43–47

Dependența de temperatură și presiune a limitei superioare de aprindere la amestecuri etilenă-oxigen. Întrucît amestecurile de etilenă-oxigen sînt explozibile, iar din literatura de specialitate se cunosc numai limitele de explozie pentru temperaturi și presiuni obișnuite și doar cîteva date pentru un domeniu restrîns de temperaturi și presiuni mai ridicate, autorii au efectuat un studiu asupra limitelor de explozie ale unor amestecuri de etilenă-oxigen la presiuni de la 1 la 50 at și temperaturi de la 25 la 250°C. Măsurările limitelor de aprindere au fost extinse pînă în domeniul autodescompunerii etilenei care, la presiuni de 50–70 at, se produce la temperaturi între 280 și 350°C.

Grewer, Th. și Lamprecht, J., Chem. Ing. Tech., **42**, nr. 19, oct. 1970, p. 1 234–1 236.

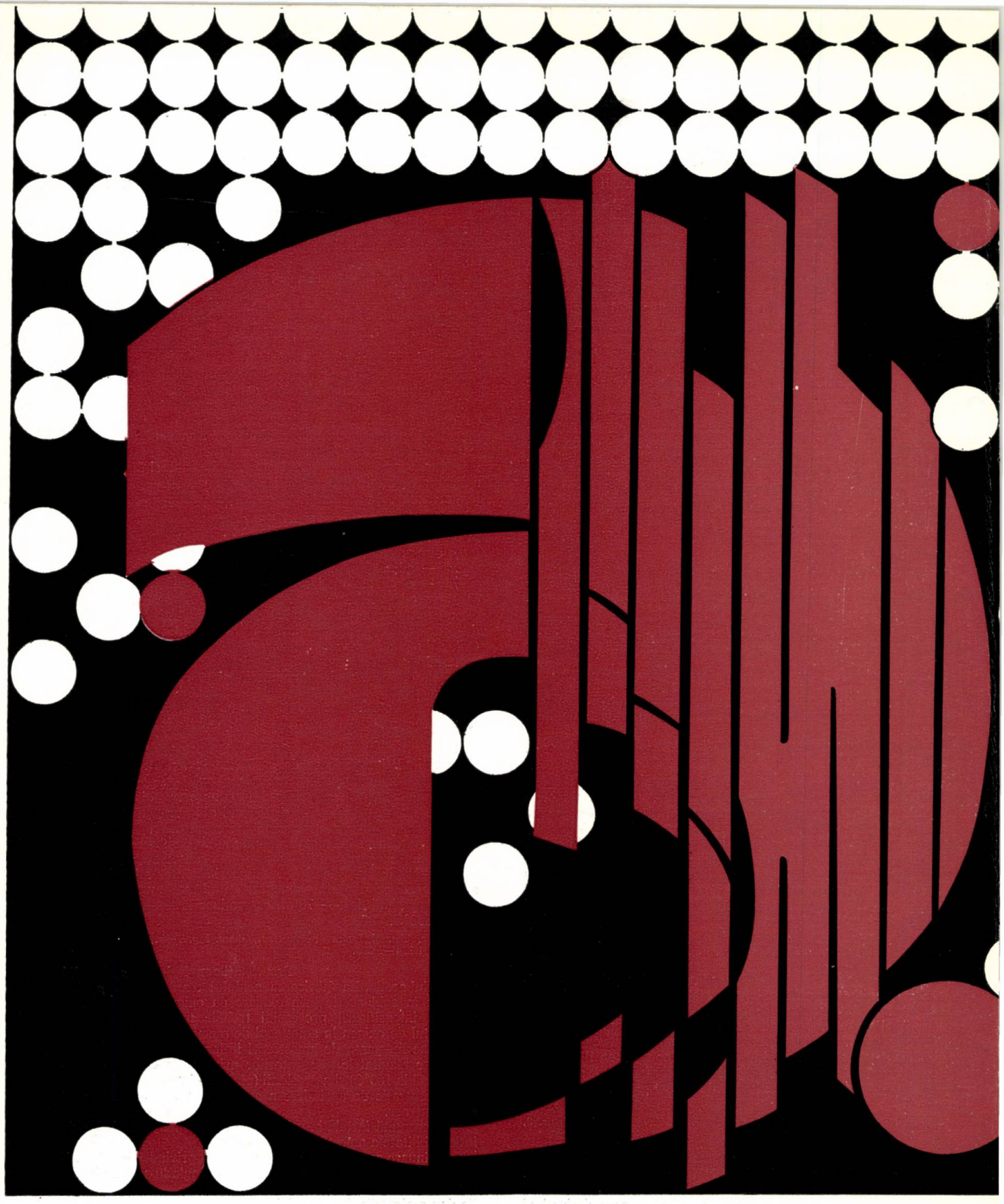
Proprietățile explozive ale *p*-xilenului și acidului acetic. La fabricarea acidului tereftalic din *p*-xilen dizolvat în acid acetic prin oxidare cu oxigen atmosferic, în vederea intensificării procesului trebuie mărit la maximum conținutul de oxigen în amestecul de reacție. Acest fapt atrage după sine formarea de amestecuri inflamabile.
Sînt date rezultatele măsurătorilor privind influența temperaturii (pînă la 160°C) și a presiunii (pînă la 16 at) asupra limitelor de concentrație de aprindere a amestecului de *p*-xilen și acid acetic cu aer.
Este prezentată instalația utilizată la determinarea limitelor de inflamabilitate a amestecurilor vapori-gaz.
În continuare se dau rezultatele obținute privind efectul antiexploziv al prezenței vaporilor de apă (atingîndu-se inertizarea totală la un conținut de 50% vapori de apă).
Se dau regimurile de explozivitate pentru amestecul *p*-xilen-aer și acid acetic-aer, precum și pentru amestecurile *p*-xilen-azot-oxigen și acid acetic-azot-oxigen.

Șarer, B. I., Him. Promîșl., nr. **10**, oct. 1970, p. 747–750.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14 Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 43404



GRUPUL INDUSTRIAL
DE ALUMINIU

UZINA DE ALUMINA ORADEA

PRODUCE

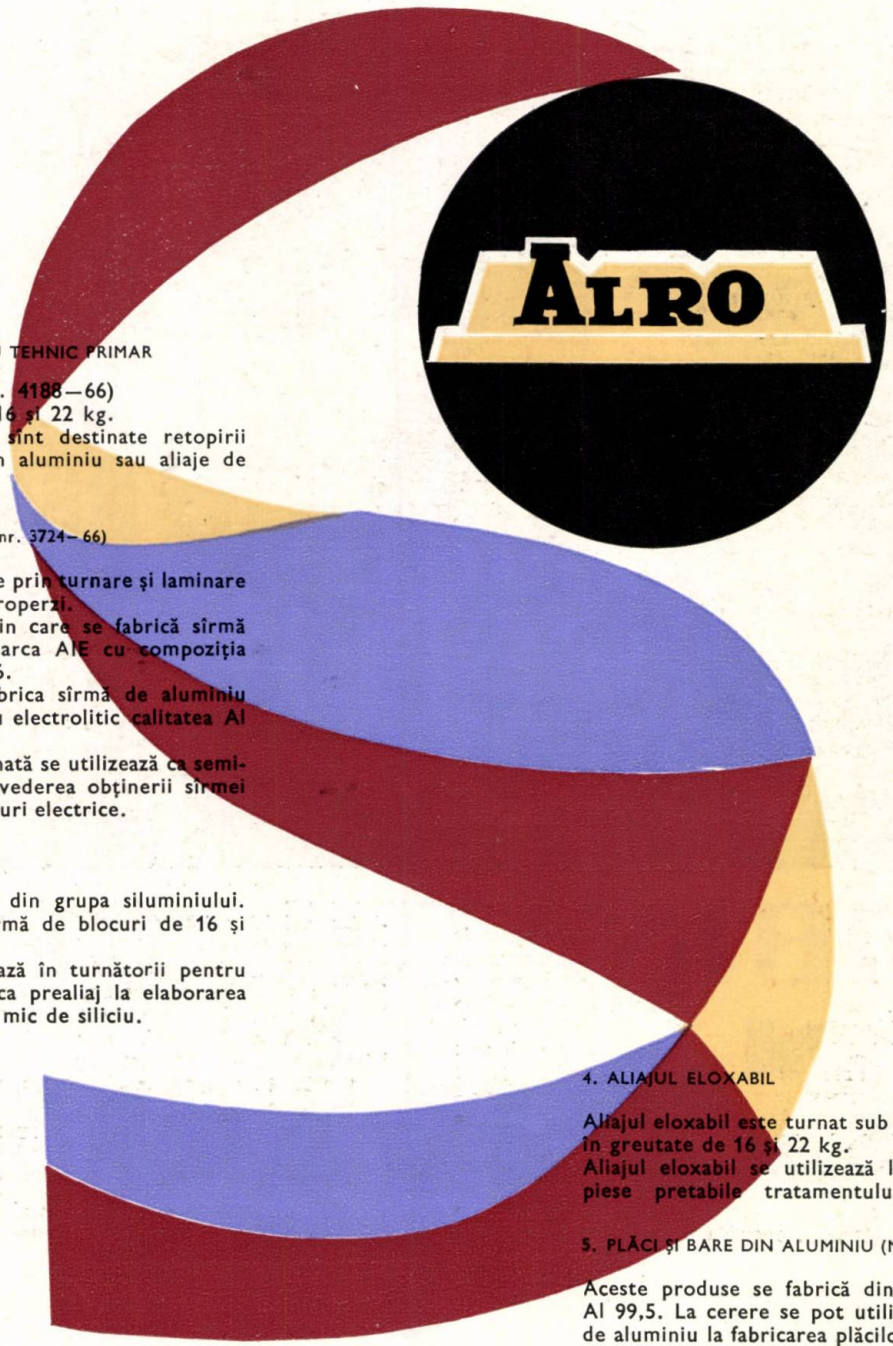
ALUMINĂ CALCINATĂ AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI:

- pulbere de culoare albă
- conţinut în Al_2O_3 ..... 99—99,2
- conţinut în Na_2O lavabil ..... 0,1 %
- conţinut în Na_2O total ..... 0,4—0,6 %
- conţinut în SiO_2 ..... 0,02—0,03 %
- conţinut Fe_2O_3 ..... 0,02—1,03 %
- pierderi la calcinare la 1100°C .. 0,1 %
- densitate aparentă ..... 0,65—0,75g/cm³
- unghiul de taluz natural ..... 50—55°
- conţinut de α —Al_2O_3 ..... 85—99 %
- diametrul mediu al particulelor .. 30—35 microni

ALUMINĂ HIDRATATĂ (HIDROXIDUL DE ALUMI
AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI:

- aspect pulverulent, de culoare alb-rozaliu
- conţinut în Al_2O_3 ..... 64—65 %
- pierderi la calcinare pînă la 1 100C° ..... 34—34,5 %
- conţinut în Na_2O lavabil ..... sub 0,1 %
- conţinut în Na_2O total ..... 0,2—0,3 %
- conţinut în SiO_2 ..... 0,01—0,015 %
- conţinut în Fe_2O_3 ..... 0,01—0,015 %
- umiditate ..... 8—10 %
- diametrul mediu al particulelor .. 35—40 micron

UZINA DE ALUMINIU SLATINA



1. BLOCURI DE ALUMINIU TEHNIC PRIMAR

(STAS 7607—66 şi N.I. 4188—66)
Greutatea blocurilor: 16 şi 22 kg.
Blocurile de aluminiu sînt destinate retopirii şi turnării pieselor din aluminiu sau aliaje de aluminiu.

2. SÎRMA LAMINATĂ (NII nr. 3724—66)

Sîrma laminată se obţine prin turnare şi laminare continuă pe instalaţii Properzi.
Calitatea aluminiului din care se fabrică sîrmă este în general din marca AIE cu compoziţia conform STAS 7607—66.
La cerere se poate fabrica sîrmă de aluminiu laminată şi din aluminiu electrolitic calitatea Al 99,5 sau Al 99,7.
Sîrma de aluminiu laminată se utilizează ca semifabricat la trefilare în vederea obţinerii sîrmei de aluminiu pentru cabluri electrice.

3. ALIAJ SiAl (NII nr. 3725)

Aliajele SiAl fac parte din grupa siluminiului. Ele se livrează sub formă de blocuri de 16 şi 22 kg greutate.
Aliajele SiAl se utilizează în turnătorii pentru turnarea pieselor sau ca prealiaj la elaborarea unor aliaje cu conţinut mic de siliciu.

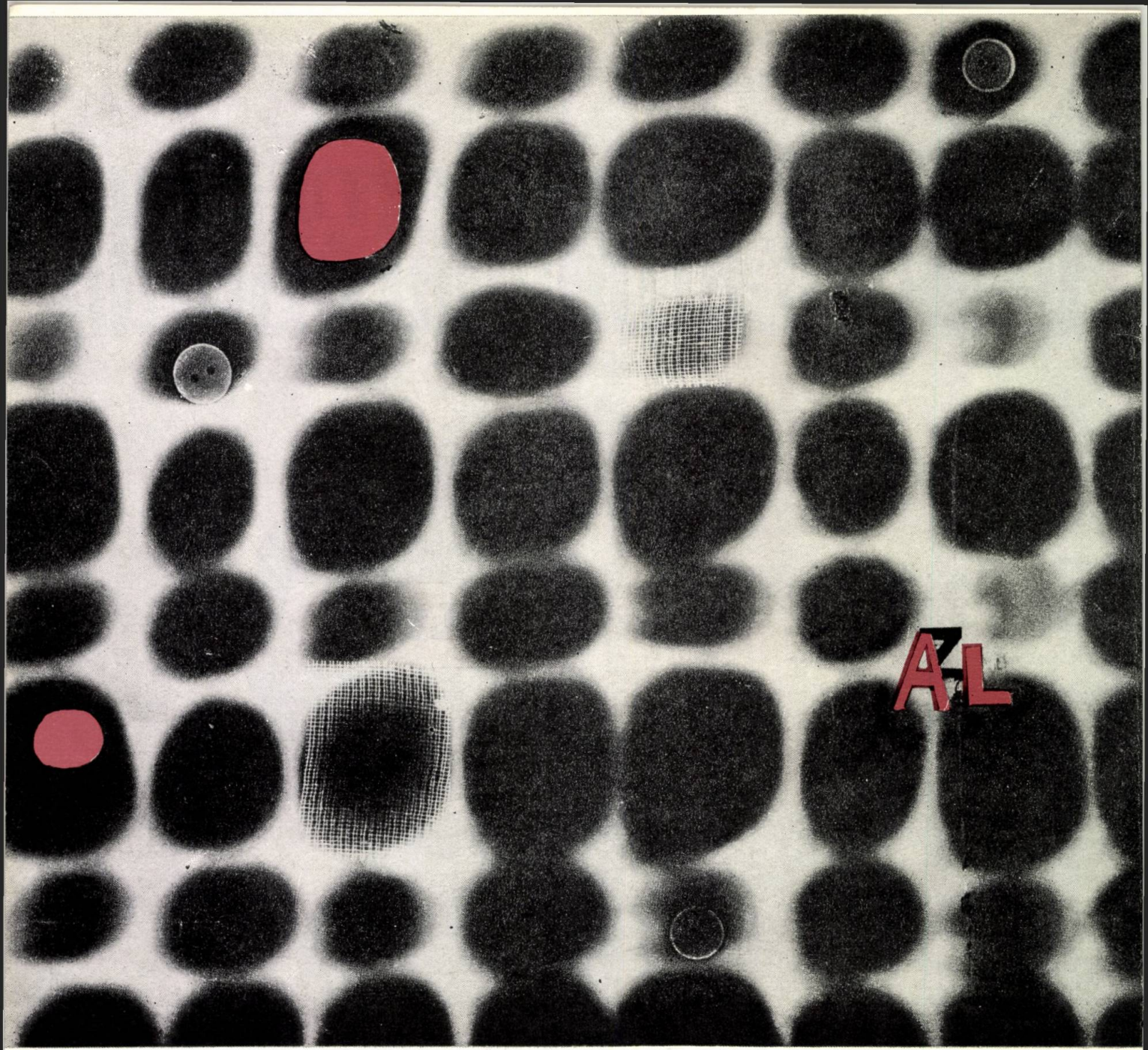
4. ALIAJUL ELOXABIL

Aliajul eloxabil este turnat sub formă de blocuri în greutate de 16 şi 22 kg.
Aliajul eloxabil se utilizează la turnarea unor piese pretabile tratamentului de suprafaţă.

5. PLĂCI ŞI BARE DIN ALUMINIU (N.I. 4187—68)

Aceste produse se fabrică din aluminiu marca Al 99,5. La cerere se pot utiliza şi alte calităţi de aluminiu la fabricarea plăcilor şi barelor conform STAS 7607—66.
Plăcile se utilizează ca semifabricate în vederea fabricării tablei prin laminare.
Barele sînt utilizate ca semifabricate în vederea fabricării diverselor profile prin extruziune sau a sîrmei prin laminare.
Plăcile şi barele se obţin prin turnare verticală semicontinuă.
Lungimea barelor şi plăcilor din aluminiu va fi cuprinsă între 350 şi 5 800 mm, conform dorinţei beneficiarilor.

GRUPUL INDUSTRIAL DE ALUMINIU
SLATINA, JUDEŢUL OLT



COMBINATUL CHIMIC

Craiova

produce:

- OXIGEN TEHNIC:
  tip 99 min. 99% vol. oxigen
  tip 98 min. 98% vol. oxigen
  tip 97 min. 97% vol. oxigen
- AZOT COMPRIMAT:
  calitatea I — min. 99,8% vol. azot
  calitatea II — min. 97,5% vol. azot
- AZOTAT DE AMONIU:
  îngrășământ agricol granulat, conținut în azot: min. 34,5%
  umiditate max. 1%
- AMONIAC TEHNIC:
  calitatea I — min. 99,8% amoniac
  calitatea II — min. 99,6% amoniac
- APE AMONIACALE:
  tip 25 — min. 25% amoniac
  tip 20 — min. 20% amoniac
- UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÎNT
  tip I min. 46% azotat
- UREE FURAJERĂ
  tip II min. 46% azot
- UREE TEHNICĂ
  tip III 46% azot
- CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2
- CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom
- CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de aluminiu

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PETROCHIMIE

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

MUNICIPIUL RÎMNICU VÎLCEA

Județul Vîlcea

Obține pe baza unor tehnologii moderne de un înalt nivel tehnic următoarele produse:

1. PRODUSE DE OXO-SINTEZĂ CU CALITĂȚI SUPERIOARE:

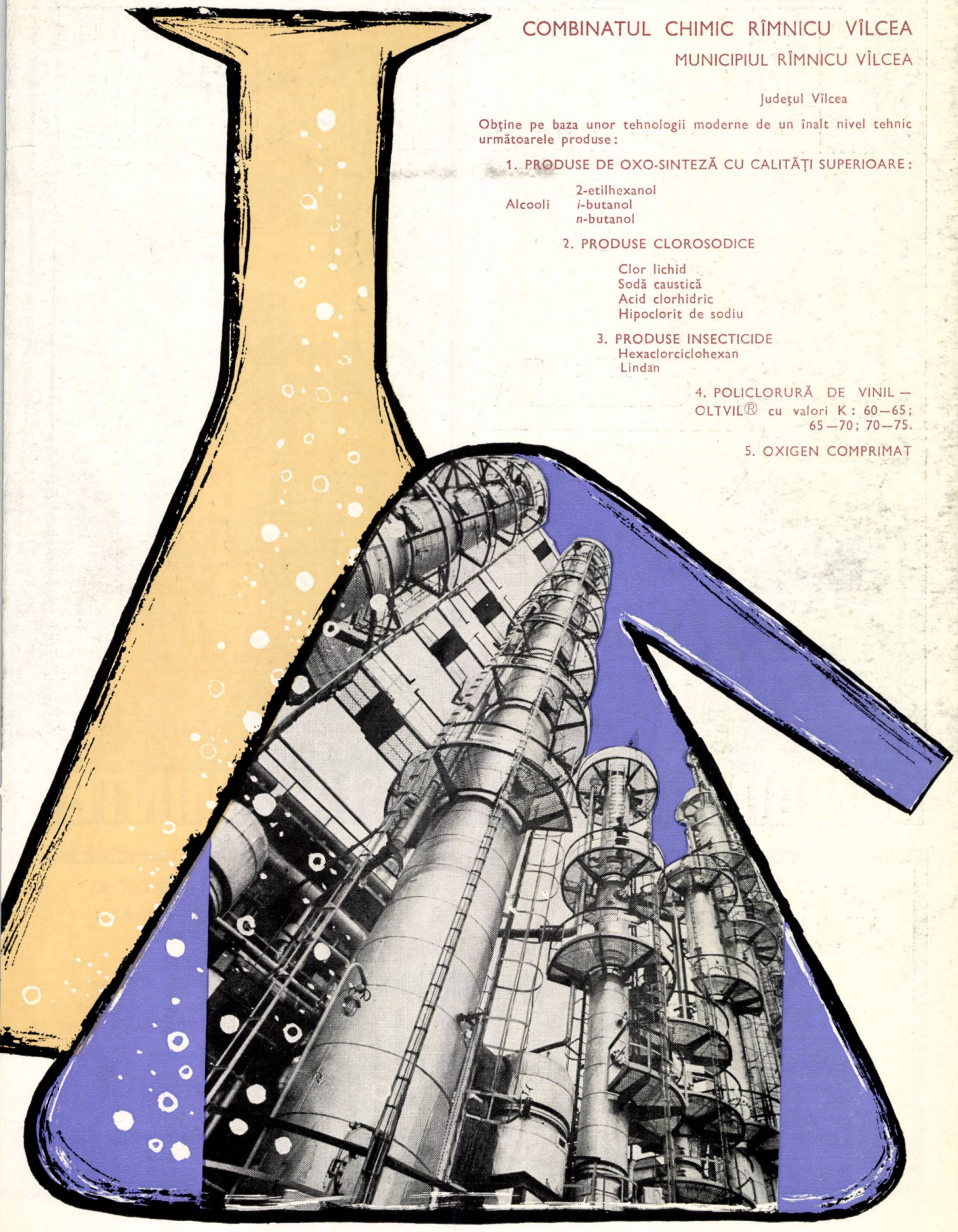
Alcooli
- 2-etilhexanol
- *i*-butanol
- *n*-butanol

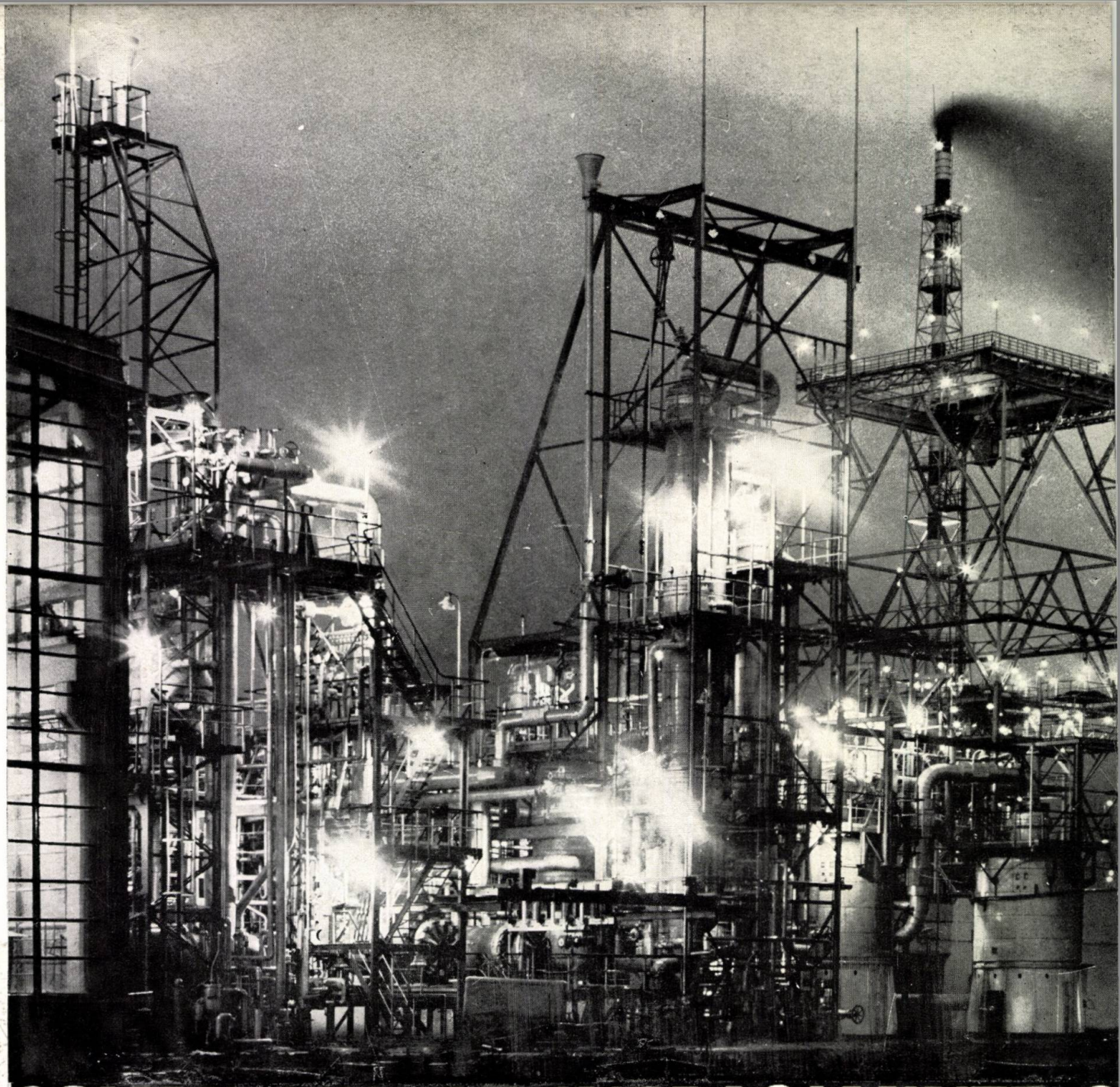
2. PRODUSE CLOROSODICE
- Clor lichid
- Sodă caustică
- Acid clorhidric
- Hipoclorit de sodiu

3. PRODUSE INSECTICIDE
- Hexaclorciclohexan
- Lindan

4. POLICLORURĂ DE VINIL — OLTVIL® cu valori K: 60—65; 65—70; 70—75.

5. OXIGEN COMPRIMAT





COMBINATUL DE INGRASAMINTE C

CENTRALA

INDUSTRIALĂ

DE ÎNGRĂȘĂMINTE

CHIMICE

FĂGĂRAȘ

AZOT

TG.MURES

PRODUCE
ȘI LIVREAZĂ :

- azotat de amoniu îngrășământ neaglomerabil cu un conținut de azot total min. 33,5%
- amoniac tehnic
- oxigen tehnic

Str. Gh. Doja nr. 300 • Telefon: 5614—5620 • Adresa telegrafică : AZOMUREȘ • Telex: 035—246

Există unsprezece motive întemeiate pentru care mai mult de jumătate din spectrofotometrele IR (în infraroșu) din lume sînt de la firma PERKIN—ELMER

Acestea sînt modelele 700, 137, 157, 257, 457, 21, 221, 421, 521, 621, 325. Din această gamă de 11 aparate puteți alege uşor pe cea care vă convine exact. Modelul 700, ieftin şi sigur, pentru învățămînt şi munca de rutină, modelul 157 de explorare rapidă pentru trecerea rapidă a probelor şi modelul 325 pentru performanța sa neegalată, — iată cîteva din motivele utilizării generale a spectrofotometrelor PERKIN — ELMER.

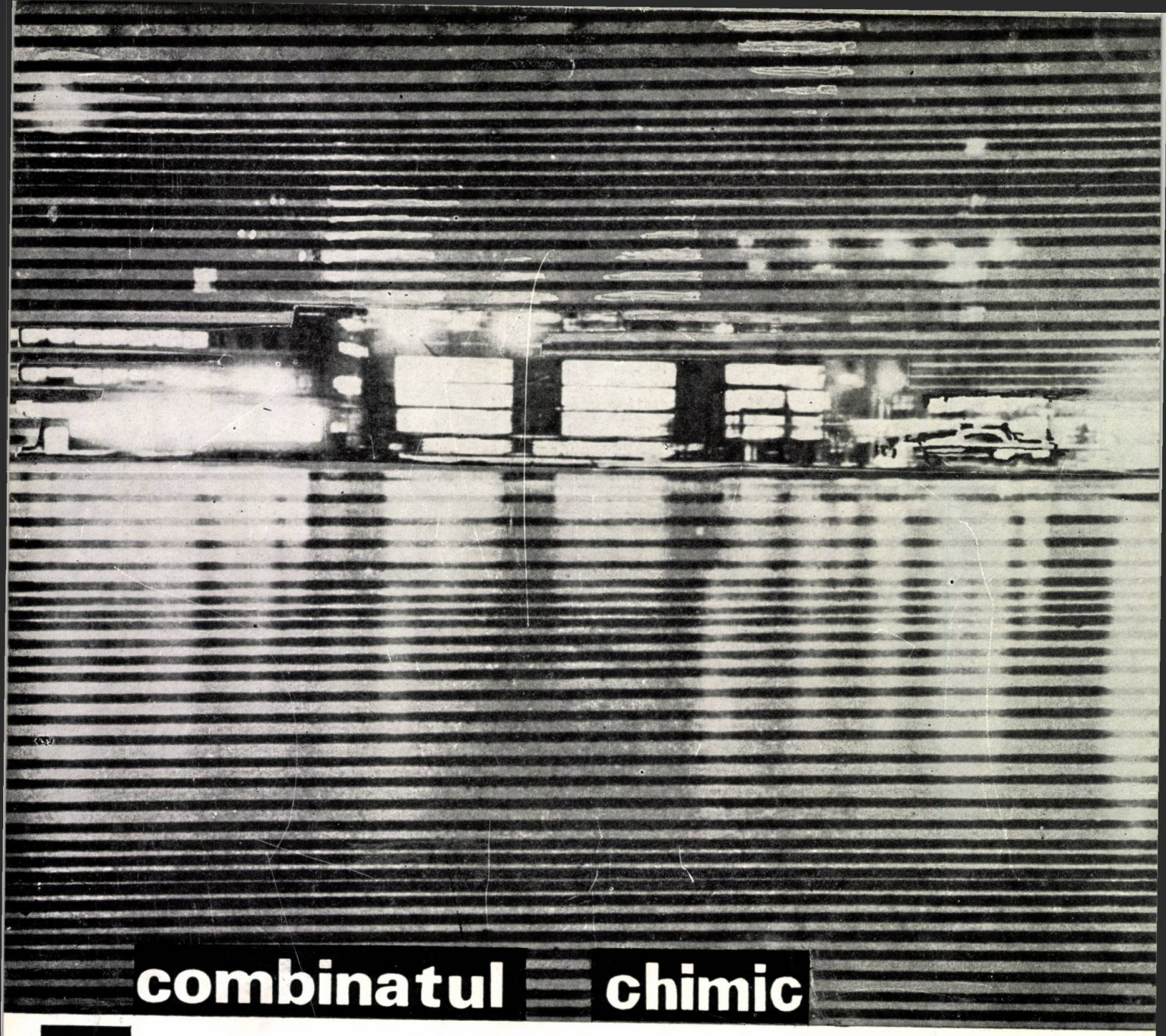
Modelele sînt livrate împreună cu o gamă largă de accesorii, de la celule de lichide de concepție nouă pînă la articole specializate cum sînt celulele de gaze de 1—10 m, polarizoarele cu grătar de sîrmă şi discul ultramicro KBr.

Cereți detalii de la firma PERKIN — ELMER (IRR), Dufourstrasse 90, 8008 Zürich. Telefon 0 51 47 46 50 Telex: 53970

PERKIN—ELMER

Aparate PERKIN—ELMER: Spectrofotometre IR, UV, cu fluorescență, şi cu absorbție atomică, cromatografe de gaze şi lichide, spectropolarimetre, analizoare elementare şi termice, spectometre RMN şi de masă.

PUBLICOM



combinatul chimic Tîrnăveni

PRODUSE CHIMICE:

Carbură de calciu (carbid) • Bicromat de sodiu • Sulfat de aluminiu • Oxid de zinc cal. I și II • Acid sulfuric tip D • Sodă caustică soluție • Policlorură de vinil tip E • Acid clorhidric • Hipoclorit de sodiu • Clorură de calciu calcinată • Sulfat de sodiu anhidru • Oxigen comprimat • Azot comprimat • Alaun de amoniu • Sulfoaluminat de calciu • Sulfat de sodiu farmaceutic

PRODUSE CERAMICE

Plăci de faianță: albe și colorate
Gresie ceramică antiacidă
Inele Rasching
Cărămizi antiacide
Articole speciale

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE TÎRNĂVENI

GRUPUL INDUSTRIAL DE LACURI SI VOPSELE

FABRICA

ANTICOROZIVUL

PRODUCE

— Elaborează materiale și procedee de aplicare menite să apere suprafețele de metal, beton și lemn de acțiunea agenților chimici agresivi.

— Produce armături și pompe anticorosive din metale protejate anticorosiv, grafit impregnat, cît și din materiale plastice rezistente la agenți corosivi.

— Confecționează din materiale plastice utilaje și construcții rezistente la agenți chimici.

— O gamă largă de chituri și mortare rezistente la diverse medii corosive.

— Adezivi necesari aplicării protecțiilor și confecționării unor utilaje.

— Cauciuc spongios pentru diverse scopuri.

FABRICA «ANTICOROZIVUL»
BUCUREȘTI, ȘOS. VITAN Nr. 112

ABONAȚI-VĂ

PENTRU ANUL 1971

LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE	Lei 160 (apariție lunară)
REVISTA DE CHIMIE ANALITICĂ	Lei 100 (apariție trimestrială)
PETROL ȘI GAZE	Lei 160 (apariție lunară)
MATERIALE PLASTICE	Lei 150 (apariție lunară)
REVISTA DE COROZIUNE	Lei 150 (apariție trimestrială)

Abonamentele se primesc pe adresa: CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI PETROLIERE, București, Bd. N. Bălcescu, nr. 16, sectorul I, telefon 14.72.10/int. 176 în contul de virament nr. 640.301.14, Banca Națională a Republicii Socialiste România, Filiala Sectorului I.

Costul unui abonament anual individual pentru cadrele tehnice, didactice, studenți etc. lei 30.

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE ROUMAINE DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest — Roumanie
Téléphone: 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM, Bucarest

RÉCLAME

• *Moderne* • *Frappante* • *Efficiente*

adressée au marché roumain en pleine évolution

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ

livrează:

AZOTAT DE SODIU

STAS 6030/1959
Utilizat în industria alimentară, siderurgică, textilă, sticlărie etc.

ACID SULFURIC REZIDUAL

Concentraţia 68—73%
Se poate folosi la fabricarea îngrăşămintelor fosfatice.

SULFAT DE SODIU TEHNIC

din recuperări
N.I. 3667/1966
Utilizat în industria hîrtiei şi celulozei şi în obţinerea sulfurii de sodiu.

AMINOPLAST PRAF

N.I. 783/1963
Utilizat pentru presarea diferitelor obiecte de larg consum (tăvi, savoniere, farfurii etc.).

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE—FAGĂRAŞ

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE
ȘI COLORANȚI

FABRICA DE ANTIBIOTICE - IAȘI

PRODUCE

AMPICILINA sodică

6 — *(D) — α-aminofenil acetamido penicilat de sodiu*

Acțiune terapeutică: Ampicilina este o penicilină semisintetică, cu spectru larg, rezistentă la acțiunea acizilor, dar inactivă de către penicilinază. Spectrul său de acțiune cuprinde germeni Gram negativi (Esch coli, Proteus vulgaris și mirabilis, salmonella, Shigella, H. influenzae Neisseria catarrhalis) și Gram pozitivi (Staphilococus aureus, Streptococcus haemoliticus, viriolans și faecalis, Diplococcus pneumoniae.

Față de germenii Gram negativi activitatea sa este în unele cazuri superioară celei a tetraciclinei și cloramfenicolului și de 10 ori mai puternică decît a penicilinei G.

Indicații: tratamentul infecțiilor respiratorii, urinare și digestive cu germeni sensibili la penicilină.

Flacoane a 250 și 500 mg ampicilină anhidră.

METICILINĂ

2,6-dimetoxipenicilina sodică monohidrat — flacoane

Flacoane conținînd: 1 g dimetoxibenzamido penicilinat de sodiu monohidrat.

Acțiune terapeutică: penicilină de semisinteză activă față de stafilococii producători de penicilinază, rezistenți la alte peniciline. Fiind distrus de sucul gastric Meticilina se administrează exclusiv parenteral.

Indicații: infecții cu stafilococi rezistenți la penicilinele uzuale, infecții complexe (plăgi și arsuri suprainfectate), septicemii.

OXACILINA

5-metil — 3-fenil — 4-izoxazolil penicilină sodică monohidrat.

Acțiune terapeutică: penicilină de semisinteză cu administrare orală, rezistentă la acțiunea sucului gastric și parenterală — intramuscular cu spectru de acțiune asemănător penicilinei G fiind activă și în infecțiile cu stafilococi penicilino-rezistenți.

Indicații: infecții stafilococice, rezistente la penicilină G, abcese pulmonare, osteomielite, endocardite, furuncule, plăgi infectate, strepto și pneumococii.

Flacoane a 250 și 500 mg oxacilină sodică monohidrat.

SOLVOCILIN®

Rolitetracyclinum (D C I)

Flacoane conținînd 300 mg PMT echivalentul a 0,275 g tetraciclină clorhidrică (pentru administrare intravenoasă) și 0,350 mg PMT (pentru administrare intramusculară).

Acțiune terapeutică: derivat al tetraciclinei cu spectru de acțiune asemănător cu al acesteia.

Indicații: infecții cu germeni sensibili la tetracicline, infecții pulmonare (bronhopneumonii, pneumonii, bronșiectazii infectate, pneumonii mixte, ornitoză), infecții ale căilor biliare (colecistită, colangită acută), infecții urinare (pielonefrite, cistite) infecții ginecologice (avorturi febrile, endometrite, postabortum), septicemii cu germeni sensibili, meningite, endocardite, bruceloză, rickettsioze, mono nucleoză infecțioasă, imipietigo, furunculoză, erizipel, gonoree, lues.

Flocoane conținînd 300 mg PTM (pentru administrare intravenoasă) și flacoane conținînd 0,350 mg PMT (pentru administrare intramusculară, se va fabrica din anul 1971).

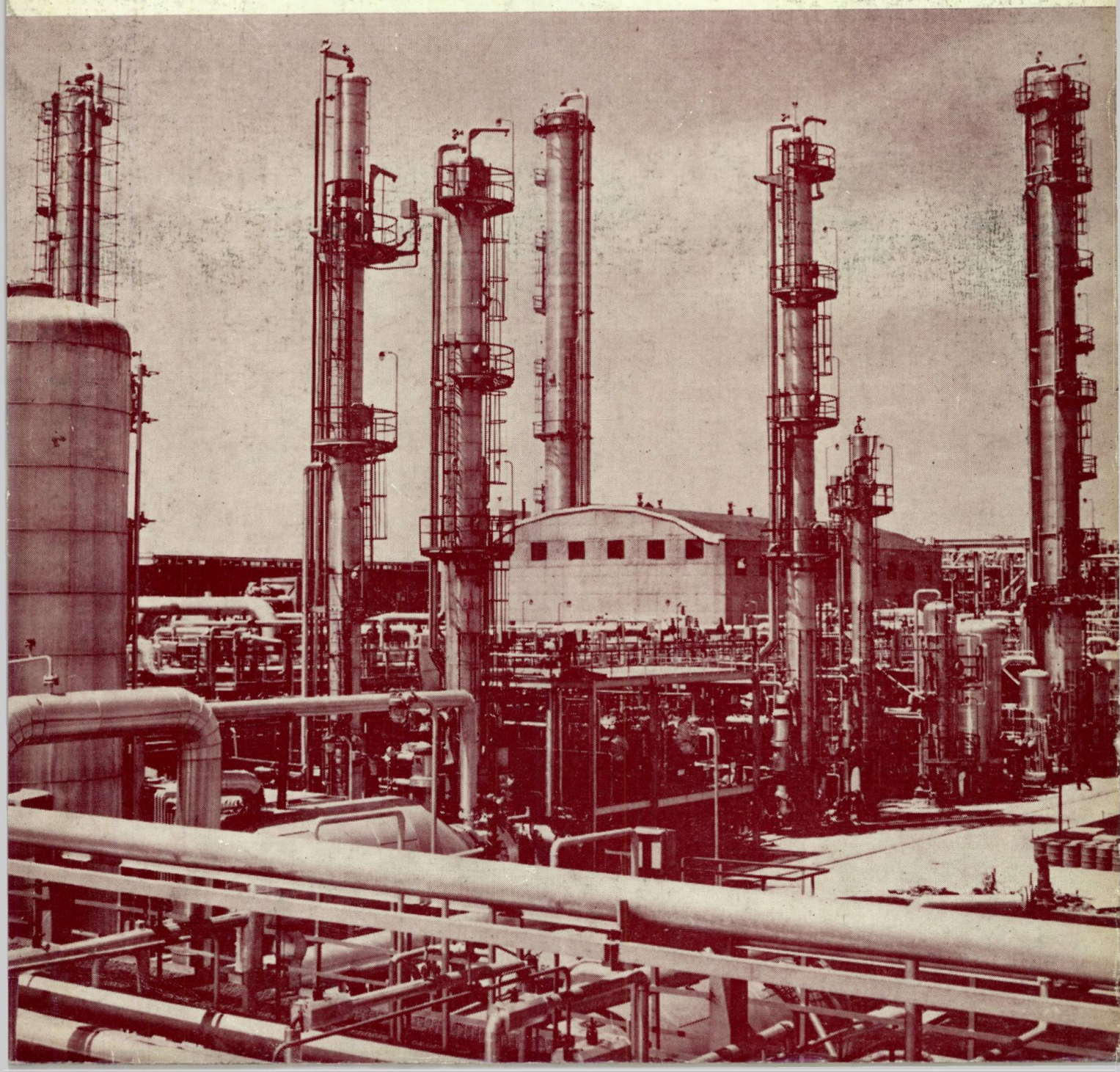
1446

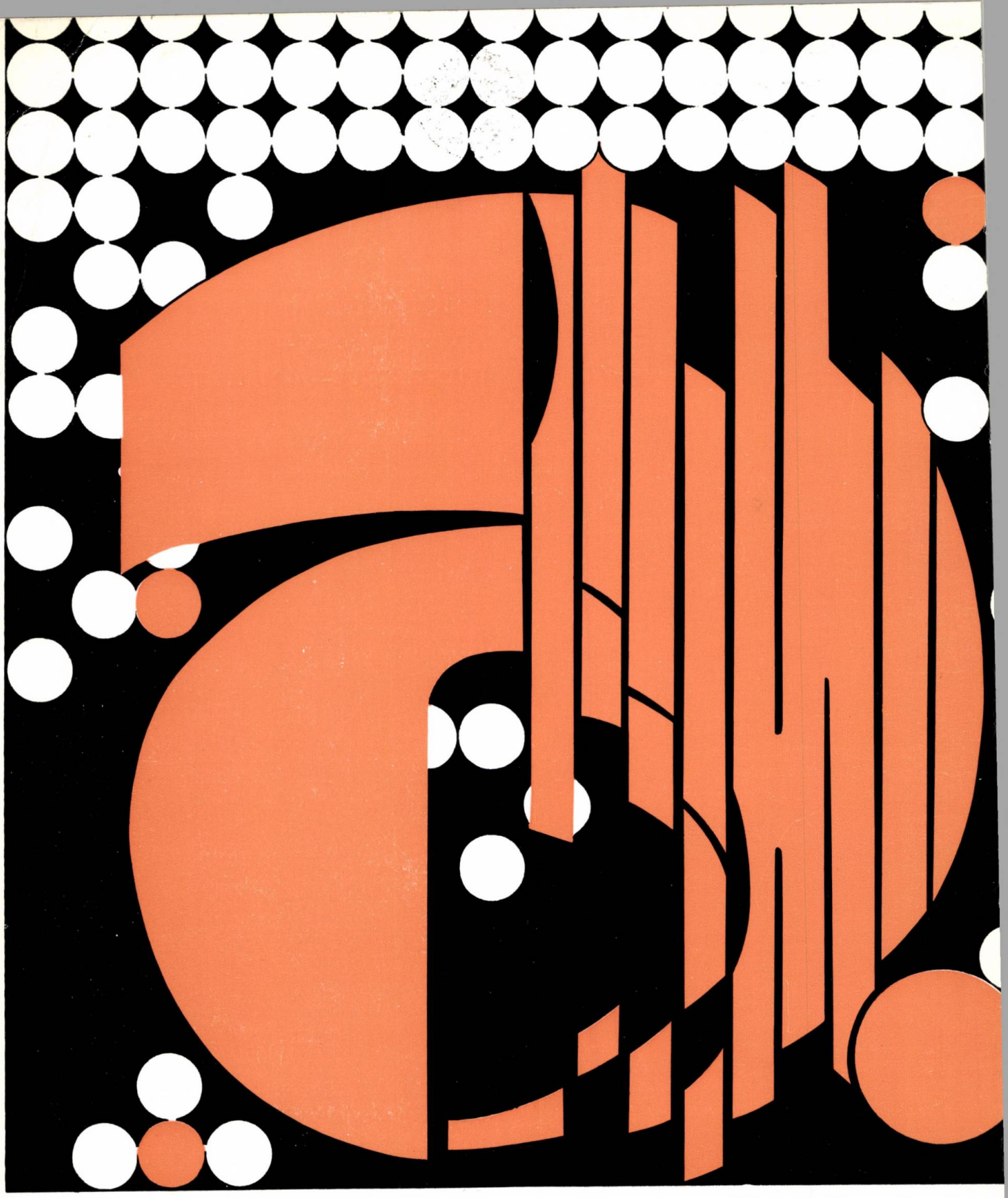
REVISTA DE CHIMIE

FEBRUARIE 1971
VOL. 22, p. 65—128
BUCUREȘTI—ROMÂNIA

2

04





GRUPUL INDUSTRIAL
DE ALUMINIU

UZINA DE ALUMINA ORADEA

PRODUCE

ALUMINĂ CALCINATĂ AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI:

- pulbere de culoare albă
- conținut în Al_2O_3 ..... 99—99,2
- conținut în Na_2O lavabil ..... 0,1 %
- conținut în Na_2O total ..... 0,4—0,6 %
- conținut în SiO_2 ..... 0,02—0,03 %
- conținut în Fe_2O_3 ..... 0,02—1,03 %
- pierderi la calcinare la 1100°C .. 0,1 %
- densitate aparentă ..... 0,65—0,75g/cm³
- unghiul de taluz natural ..... 50—55°
- conținut de $\alpha - Al_2O_3$ ..... 85—99 %
- diametrul mediu al particulelor .. 30—35 microni

ALUMINĂ HIDRATATĂ (HIDROXIDUL DE ALUMI
AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI:

- aspect pulverulent, de culoare alb-rozaliu
- conținut în Al_2O_3 ..... 64—65 %
- pierderi la calcinare pînă la 1 100°C ..... 34—34,5 %
- conținut în Na_2O lavabil ..... sub 0,1 %
- conținut în Na_2O total ..... 0,2—0,3 %
- conținut în SiO_2 ..... 0,01—0,015 %
- conținut în Fe_2O_3 ..... 0,01—0,015 %
- umiditate ..... 8—10 %
- diametrul mediu al particulelor .. 35—40 micron

Nr. 2
FEBRUARIE
VOL. 22
1 9 7 1

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

M. ZLOKARNIK 65—68 **Recipientul de amestecare ca reactor chimic**

D. GRIGORIU şi M. BOGDAN 69—73 **Mărimi termodinamice de exces la diluţie infinită în diferiţi solvenţi selectivi**

O. FLOAREA şi GH. POPA 75—79 **Cu privire la mecanismul transferului de masă de la picături individuale**

E. DANCIU 81—87 **Echilibrul lichid-vapori (V)*. Sistemele binare acetonă — alcool alilic şi propenoxid — alcool alilic în condiţii izobare**

L. CRISTESCU şi C. SIMIONESCU 89—95 **Influenţa calităţii acidului fosforic în procesul de obţinere a superfosfatului concentrat**

FL. OPREA, M. IENCIU şi N. PANAIT 97—100 **Consideraţii privind obţinerea aluminei din nefeline**

C. FORDEA şi S. PETROIANU 101—104 **Proprietăţi texturale şi structurale ale ZnO catalitic activ, determinate de condiţiile de preparare**

G. WETROFF, E. TREBILLON şi J. P. REGEAUD 105—106 **Stabilizarea parafinelor clorurate în prezenţa metalelor la cald**

S. MAGER 107—112 **Rezonanţa magnetică nucleară. Aplicaţii în chimia organică. III***

V. BĂNULESCU, O. RĂDULESCU şi E. MIHALAŞ 113—115 **Contribuţii la studiul purificării acidului 5-clorsalicilic**

V. MĂCRIŞ 116—119 **Relaţii între regimul tehnologic şi randamente la obţinerea etilenei din materii prime româneşti**

SCURTE COMUNICĂRI

H. SANIELEVICI şi F. URSEANU: *Valorificarea N-acetilbenzensulfonamidei în domeniul coloranţilor* p. 73

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

120—124

DOCUMENTARE

125

RECENZII

96

COMITETUL DE REDACŢIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, dr. ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, dr. ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. Nelia Mihăilă

Fotografia de pe copertă reprezintă Combinatul petrochimic — Piteşti

INDUSTRIA CHIMICĂ
1966 — 1970

Bilanțul rezultatelor înregistrate în industria chimică în cincinalul 1966—1970 arată că prevederile Directivelor Congresului al IX-lea al partidului s-au înfăptuit cu succes.

În 1970, producția globală industrială a fost de 2,6 ori mai mare ca în 1965.

În perioada 1966—1970, ritmul mediu anual de creștere a fost de aproximativ 21,5% — cel mai înalt din economie — față de 18,5% cît era prevăzut.

În 1970, într-o Românie cu o producție globală industrială ce depășește de circa 11 ori pe aceea din 1950, ponderea industriei chimice este de 12%. Cuprinzînd mari uzine și combinate, care folosesc tehnologii moderne și valorifică superior resursele naturale, industria chimică se prezintă azi cu o structură a producției larg diversificată, cuprinzînd peste 6 000 de sortimente.

Progresul chimiei românești, după Congresul al IX-lea al partidului, este marcat pregnant de noile ,,cetăți'' industriale apărute pe harta țării, înzestrate cu tehnologii din cele mai moderne. Peste 55% din fondurile alocate acestei ramuri în cincinalul 1966—1970 au fost destinate industriei petrochimice, subramura esențială și cea mai eficientă a industriei chimice. Sînt bine cunoscute numele marilor citadele ale petrochimiei românești: Grupul industrial de petrochimie de la Borzești, Combinatul chimic din Craiova, Combinatele petrochimice din Ploiești și Pitești, Combinatul chimic din Rm. Vîlcea. Acestea au fost mult dezvoltate, sau au fost construite în întregime în anii ulti mului cincinal.

Iată o listă mai largă — și totuși incompletă — a cîtorva obiective chimice intrate în funcțiune în cincinalul 1966—1970:

— Fabricile de amoniac și acid azotic și instalația de lărgire a producției de azotat de amoniu de la Combinatul de îngrășăminte azotoase din Tîrgu Mureș; noile capacități au asigurat triplarea producției de azotat de amoniu a combinatului — de la 150 000 la 450 000 t.

— Grupul de îngrășăminte azotoase nr. 1 de la Combinatul chimic din Craiova, care deține primul loc pe țară prin capacitățile de producție construite: 300 000 t uree și alte 300 000 t azotat de amoniu pe an.

— Instalația de anhidridă ftalică, fabrica de oxid de etilenă și glicoli și instalația de dimetiltereftalat de la combinatul petrochimic din Ploiești.

— Fabricile de amoniac, uree, acid azotic, azotat de amoniu de la Combinatul de îngrășăminte chimice din Turnu Măgurele.

— Combinatul petrochimic Pitești, care va produce anual, cînd instalațiile intrate în funcțiune vor atinge parametrii proiectați, 100 000 t etilenă, 50 000 t propilenă, 60 000 t polietilenă, 20 000 t acrilonitril, 22 000 t negru de fum etc.

— Combinatul chimic Rm. Vîlcea, avînd capacități anuale proiectate de 60 000 t sodă caustică electrolitică, 33 000 t oxoalcooli, 36 000 t policlorură de vinil etc.

— Uzina de fibre sintetice din Iași, care produce anual 10 000 t fibre poliesterice și peste 3 000 t de fire textile și tehnice pe an.

— Fabrica de fibre acrilonitrilice (melana 3) de la Săvinești.

— Cuptorul nr. 5 de carbid de la Tîrnăveni.

— Instalațiile de îngrășăminte fosfatice de la uzina chimică din valea Călugărească.

— Instalațiile de îngrășăminte fosfatice de la uzina de superfosfat și acid sulfuric din Năvodari.

— Instalația de insecticide de la Grupul industrial de petrochimie din Borzești.

— Uzina de piese de schimb din Găești.

— Uzina de medicamente din București.

— Uzina de lacuri și vopsele ,,Policolor'' din București.

— Au fost dezvoltate: Combinatul de fibre artificiale — Brăila; Fabrica de medicamente ,,Terapia'' din Cluj; Uzina de alumină din Oradea; Uzina de aluminiu Slatina; Uzina de anvelope ,,Danubiana'' din București; Uzina ,,Colorom'' din Codlea; Combinatul chimic din orașul Victoria; Combinatul chimic din Făgăraș; Uzina de prototipuri și reparații utilaj chimic din Făgăraș.

CONTENTS

M. ZLOKARNIK

The conception of the mixer as chemical reactor 65

D. GRIGORIU, M. BOGDAN

Excess thermodynamic values in case of infinite dilution in various selective solvents 69

O. FLOAREA, GH. POPA

On the mechanism of mass transfer from individual drops 75

E. DANCIU

Liquid-vapour equilibrium. V. The binary systems acetone-allyl alcohol and propene oxide allyl alcohol under isobaric conditions 81

L. CRISTESCU, C. SIMIONESCU

The influence of the quality of phosphoric acid in the production process of concentrated superphosphate 89

FL. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT

Considerations regarding the production of alumina from nephelines 97

C. FORDEA, S. PETROIANU

Textural and structural properties of catalytically active ZnO determined by preparing conditions 101

G. WETROFF, E. TREBILLON, J. P. REGEAUD

The stabilization of chlorinated paraffins in the presence of metals at high temperature 105

S. MAGER

Nuclear magnetic resonance. Applications in organic chemistry. III 107

V. BĂNULESCU, O. RADULESCU, E. MIHALAŞ

Contributions to the study of the purification of 5-chlorosalicylic acid 113

V. MACRIŞ

Relations between technological conditions and yields in the production of ethylene from Romanian raw materials..... 116

SHORT COMMUNICATIONS

H. SANIELEVICI, F. URSEANU

The utilization of N—acetyl benzene sulphonamide in the field of dyestuffs. 73

M. Zlokarnik: **The conception of the mixer as chemical reactor**

The calculation data for a mixer and chemical reactor vessel as well as the rules of transposition from small to large scale are presented. The macrokinetic and microkinetic factors for the establishment of optimun reaction conditions are analysed. The author interprets a series of factors required for the ensuring of the optimum reaction time — as the dispersion degree of the phases, the conditions of agitation needed to bring about dispersion in the case of heterogenous systems — and the cases of reaction giving rise to a maximum release of heat.

The graphs presented enable the accurate establishment of optimum working conditions and the choice of the more suitable agitation system.

Rev. Chim., **22**, 1971, nr. 2, p. 65

D.C. 66.023:66.063.8

O. Floarea, Gh. Popa: **On the mechanism of mass transfer from individual drops.**

The paper deals with some aspects of mass transfer from individual drops and presents a laboratory installation for the study of mass transfer in the formation and withdrawal of a drop. The general equations of the mass transfer for the two stages are established. For withdrawal a new model is proposed for the establishment of the distribution function, by ages, of the surface elements. A good agreement was found between the proposed model and the experimental data obtained in the laboratory unit.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 2, p. 75

D.C. 66.015.23

L. Cristescu, C. Simionescu: **The influence of the quality of phosforic acid in the production process of concentrated superphosphate.**

The decomposition of the phosphatic rock of Israel with phosphatic acid for the production of concentrated superphosphate has been studied.

In order to determine the influence of the suspensions contained in concentrated phosphoric acid on the decomposition degree of the phosphatic rock, attempts were made to prepare concentrated superphosphate with phosphoric acid as it results from the concentration process and after the removal of the suspensions by depositing it for 7 days.

Rev. Chim., **22**, 1971, nr. 2, p. 89

D.C. 661.632

Fl. Oprea, M. Ienciu, N. Panait: **Considerations regarding the production of alumina from nephelines.**

The work aims at showing the utilization possibilities of nephelines as raw materials for the production of alumina. The authors stress the fact that, at present, the most recommendable technology is the sintering of the batches with limestone and lime in rotary furnaces with controlled cooling of the sinter. At the same time are presented also some considerations on the mechanism and kinetics of the processes taking place in the course of sintering and leaching.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 2, p. 97

D.C. 661.862.22:669.712

C. Fordea, S. Petroianu: **Textural and structural properties of catalytically active ZnO determined by preparing conditions.**

The authors discuss the influence of the method and conditions of the preparation of catalytically active ZnO on the textural — structural properties in correlation also with desulphurizing activity. The variation of the aggregation constant of secondary particles, the distribution of the pore volume according to the radius, the electric conductivity in an oxidizing and reducing medium, and the DTA diagram are investigated.

The ZnO samples were prepared by thermal treatment, at a temperature of 460°C, of zinc hydroxide and of basic zinc carbonate.

The increased catalytic activity of ZnO prepared by the thermal decomposition of basic zinc carbonate is pointed out.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 2, p. 101

D.C. 661.847.1:541.6

V. Bănulescu, C. Rădulescu, E. Mihalaş: **Contributions to the study of the purification of 5-chlorosalicylic acid.**

The work presents the results of some studies carried out for the purification of 5-chlorosalicylic acid impurified with 5—10% 3-chlorosalicylic acid and 1—10% 3,5 dichlorosalicylic acid by the recrystallization of various solvents.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 2, p. 113

D.C. 546.284—325'13

СОДЕРЖАНИЕ

М. ЗЛОКАРНИК

Смесительный сосуд в качестве химического реактора 65

Д. ГРИГОРИУ, М. БОГДАН

Избыточные термодинамические величины при бесконечном разбавлении в различных селективных растворителях 69

О. ФЛОАРЯ, Г. ПОПА

О механизме массового перехода от индивидуальных капель 75

Е. ДАНЧУ.

Равновесие жидкость-пар. V. Бинарные системы пропснокксид- аллиловый спирт и ацетон-аллиловый спирт в изобарных условиях 81

Л. КРИСТЕСКУ, К. СИМИОНЕСКУ

Влияние качества фосфорной кислоты в процессе получения концентрированного суперфосфата 89

ФЛ. ОПРЯ, М. ИЕНЧУ, Н. ПАНАИТ

В связи с получением глинозема из нефелинов 97

К. ФОРДЯ, С. ПЕТРОЯНУ

Текстуральные и структуральные свойства активного каталитического ZnO определенных в условиях приготовления 101

Г. ВЕТРОФФ, В. ТРЕБИЙОН, Ж. П РЕЖО

Стабилизация хлорированных парафинов в присутствии металлов, в горячем состоянии 105

С. МАГЕР

Ядерный магнитный резонанс. Применения в органической химии. III 107

В. БЭНУЛЕСКУ, О. РЭДУЛЕСКУ, Е. МИХАЛАШ

К вопросу изучения очистки 5-хлорсалициловой кислоты 113

В. МЭКРИШ

Отношение между технологическим режимом и выходом при получении этилена из отечественного сырья 116

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Х. САНИЕЛЕВИЧ, Ф. УРСЯНУ

Использование ацетилбензенсульфонамида в области красителей. 73

М. Злокарник: **Смесительный сосуд в качестве химического реактора**

Приводятся данные по расчету смесительного сосуда и химического реактора, а также правила переноса с малого маштаба на большой маштаб. Анализируются макрокинетические и микрокинетические факторы по установлению оптимальных условий реакции. Интерпретируется ряд необходимых факторов для обеспечения оптимального времени реакции, как напр. степень дисперсии в случае гетерогенных систем, а также в случае реакции которые производят максимальное выделение тепла. Приведенные графики позволяют уточнить оптимальные условия работы и возможность выбрать наиболее подходящую систему смешивания.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 2, p. 65
Д.К. 66.023:66.063.8

О. Флоаря, Г. Попа: **О механизме массового перехода от индивидуальных капель.**

В этой работе излагается ряд аспектов по массовому переходу от индивидуальных капель и приводится лабораторная установка для изучения массового перехода при образовании и удалению капли. Устанавливаются общие уравнения массового перехода для обеих стадии. Для удаления капель предлагается новая модель по установлению зависимости распределения, по возрасту и поверхностных элементов. Находят удовлетворительную согласованность между предлагаемой моделью и опытными данными полученными в лабораторной установке.

Rev. Chim. **22**, 1971. nr. 2, p. 75
Д. К. 66.015.23

Л. Кристеску, К. Симионеску: **Влияние качества фосфорной кислоты в процессе получения концентрированного суперфосфата.**

Изучали разложение фосфатных пород из Израеля фосфорной кислотой для получения концентрированного суперфосфата. Для того чтобы определить влияние взвеси содержащейся в концентрированной фосфорной кислоте на степень разложения фосфатной породы, произвели попытки по приготовлению концентрированного суперфосфата с фосфорной кислотой, такой какой она выходит при концентрации и после удаления взвеси путем депозитирования ее в течении 7 дней.

Rev. Chim. **22**, 1971. nr. 2, p. 89
Д.К. 661.632

Ф. Опря, М. Иенчу, Н. Панаит: **В связи с получением глинозема из нефелинов.**

Работа имеет целью указат на возможности использования нефелинов в качестве сырья для производства глинозема. Выявляют то обстоятельство, что найболее подходящая технология для настоящего времени является спекание шихт из известняка и извести в вращающейся печи с направленным охлаждением агглютината. Одновременно приводят ряд соображений по механизму и кинетике процессов которые происходят при спекании и выщелачивании.

Rev. Chim. **22**, 1971. nr. 2, p. 97
Д. К. 661.862.22:669.712

К. Фордя, С. Петрояну: **Текстуральные и структуральные свойства активного каталитического ZnO определенных в условиях приготовления.**

В работе обсуждается влияние метода и условии приготовления активного каталитического ZnO на текстурально-структуральные свойства в корреляции с действием обессеривания. Изучается изменение постоянной по скоплению вторичных частиц, распределение объема пор по радиусу, электрическая проводимость в окисленной и в редукционных средах, диаграммы ДТА Образцы ZnO приготовляли при помощи термической обработки при температуре в 460 C° гидроксида цинка и основного карбоната цинка. Выявляют повышенную каталитическую деятельность ZnO приготовленного путем термического разложения основного карбоната цинка.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 2, p. 101
Д. К. 661.847.1:541.6

В. Бэнулеску, О. Рэдулеску, Е. Михалаш: **К вопросу изучения очистки 5-хлорсалициловой кислоты**

В работе приводят результаты изучении проведенных по очистке 5-хлорсалициловой кислоты загрязненной 5—10% 3—хлорсалициловой кислотой 1—10 % 3,5-дихлорсалициловой кислотой путем рекристаллизации различными растворами.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 2, p. 113
Д. К. 546.284—325'13

INHALT

M. ZLOKARNIK

Auslegung des Rührkessels als chemischer Reaktor 65

D. GRIGORIU, M. BOGDAN

Thermodynamische Überschussgrössen bei unendlicher Verdünnung in verschiedenen selektiven Lösungsmitteln 69

O. FLOAREA, GH. POPA

Über den Meschanismus des Massenübergangs von Einzeltropfen..... 75

E. DANCIU

Flüssig-Dampf-Gleichgewicht. V. Binäre Systeme Allyl-Propenoxyd-Alkohol und Allyl-Azeton-Alkohol unter isobaren Bedingungen 81

L. CRISTESCU, C. SIMIONESCU

Einfluss der Qualität der Phosphorsäure auf den Gewinnungsprozess des konzentrierten Superphosphats 89

FL. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT

Erwägungen in bezug auf die Gewinnung des Aluminiumoxyds aus Nephelinen 97

C. FORDEA, S. PETROIANU

Durch Bereitungsbedingungen bewirkte texturelle und strukturelle Eigenschaften des aktivkatalytischen ZnO..... 101

G. WETROFF, E. TREBILLON, J. P. REGEAUD

Warm- Stabilisation der chlorierten Paraffine in Anwesenheit der Metalle 105

S. MAGER

Magnetische Kernresonanz. Anwendungen in der organischen Chemie. III 107

V. BĂNULESCU, O. RĂDULESCU, E. MIHALAŞ:

Beiträge zur Untersuchung der Reinigung der 5-Chlorsalizylsäure 113

V. MĂCRIŞ

Beziehungen zwischen technologischen Bedingungen und Ausbeute bei der Gewinnung des Äthylens aus rumänischen Rohstoffen 116

KURZREFERATE

H. SANIELEVICI, F. URSEANU

Verwertung des N-Azetylbenzolsulfonamids im Farbstoffbereich 73

M. Zlokarnik: **Auslegung des Rührkessels als chemischer Reaktor**

Es werden die Berechnungsdaten für einen Mischbehälter und chemischen Reaktor und die Übertragungsregeln von kleinem zu grossem Masstab dargelegt. Ferner werden die makro- und mikrokinetischen Faktoren für die Festlegung der optimalen Reaktionsbedingungen analysiert. Im Zusammenhang damit werden eine Reihe anderer notwendigen Faktoren für die Gewährleistung einer optimalen Reaktionsdauer, wie Dispersionsgrad der Phasen, die Rührbedingungen zur Gewährleistung der Dispersion im Falle heterogener Systeme sowie die Fälle, die zu einer maximalen Wärmeentwicklung führen ausgewertet.
Mit Hilfe der angeführten graphischen Darstellungen können die optimalen Arbeitsbedingungen festgelegt und das geeigneteste Rührsystem gewählt werden.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 2, p. 65
D.K. 66.023:66.063.8

O. Floarea, Gh. Popa: **Über den Mechanismus des Massenübergangs von Einzeltropfen**

Die Verfasser behandeln einige Aspekte in bezug auf die Massenübertragung bei einzelnen Tropfen und beschreiben eine Laboranlage für die Untersuchung des Massenübergangs bei der Bildung und dem Rückzug eines Tropfens. Es werden die allgemeinen Beziehungen des Massenübergangs für die beiden Zustände festgelegt. Für den Tropfenrückzug wird ein neues Modell zur Bestimmung der altersbedingten Verteilungsfunktion der Oberflächenelemente vorgeschlagen.
Zwischen dem vorgeschlagenen Modell und den, mit Hilfe der Laborinstallation erzielten Versuchsdaten wurde eine günstige Übereinstimmung festgestellt.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 2, p. 75
D.K. 66.015.23

L. Cristescu, C. Simionescu: **Einfluss der Qualität der Phosphorsäure auf den Gewinnungsprozess des konzentrierten Superphosphats**

Es wurde die Zersetzung phosphathaltiger Gesteine aus Israel mit Phosphorsäure zwecks Gewinnung des konzentrierten Superphosphats untersucht.
Um den Einfluss der in der konzentrierten Phosphorsäure enthaltenen Suspensionen auf den Zersetzungsgrad des phosphathaltigen Gesteins zu bestimmen, wurden Versuche zur Bereitung des konzentrierten Superphosphats mit Phosphorsäure im Zustand der Konzentration und nach Beseitigung der Suspensionen durch Ablagerung innerhalb von sieben Tagen durchgeführt.

Rev. Chim. 22, 1971, nr. 2, p. 89
D. K. 661.632

Fl. Oprea, M. Ienciu, N. Panait: **Erwägungen in bezug auf die Gewinnung des Aluminiumoxyds aus Nephelinen.**

Die Verfasser untersuchen die Verwendungsmöglichkeit der Nepheline als Rohstoffe für die Herstellung des Aluminiumoxyds. Es wird darauf hingewiesen, dass die zur Zeit geeigneteste Technologie darin besteht, die Charge mit Kalkstein und Kalk in Drehöfen mit gelenkter Kühlung des Sinterguts zu sintern. Gleichzeitig werden einige Erwägungen in bezug auf den Mechanismus und die Kinetik der Prozesse während der Sinterung und Laugung dargelegt.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 2, p. 97
D.K. 661.862.22:669.712

C. Fordea, S. Petroianu: **Durch Bereitungsbedingungen bewirkte texturelle und strukturelle Eigenschaften des aktivkatalytischen ZnO**

Es wird der Einfluss des Verfahrens und der Bedingungen bei der Bereitung des aktiven katalytischen ZnO auf die texturellen und strukturellen Eigenschaften in gleichzeitiger Wechselbeziehung zur entschwefelnden Wirkung erörtert.
Ferner werden die Veränderungen der Aggregationskonstante der sekundären Partikel, die Verteilung des Porenvolumens im Radius, die elektrische Leitfähigkeit in oxydantem und reduzierendem Medium und das DTA-Diagramm untersucht.
Die ZnO-Proben wurden durch Wärmebehandlung bei 460°C des Zinkhydroxyds und des basischen Zinkkarbonats bereitet.
Es wird auf die gesteigerte katalytische Wirkung des ZnO hingewiesen, das durch thermische Zersetzung des basischen Zinkkarbonats hergestellt wurde.

Rev. Chim., **22**, 1971, nr. 2, p. 101
D.K. 661.847.1:541.6

V. Bănulescu, O. Rădulescu, E. Mihalaş: **Beiträge zur Untersuchung der Reinigung der 5-Chlorsalizylsäure**

Der Aufsatz enthält die Ergebnisse einiger Untersuchungen im Hinblick auf die Reinigung der 5-Chlorsalizylsäure, die mit 5—10% 3-Chlorsalizylsäure und 1—10% 3,5Dichlorsalizylsäure versetzt ist. Die Reinigung erfolgt durch die Rekristallisation in verschiedenen Lösungsmitteln.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 2, p. 113
D.K. 546.284—325'13

SOMMAIRE

M. ZLOKARNIK

Conception de la cuve mélangeuse en tant que réacteur chimique 65

D. GRIGORIU, M. BOGDAN

Valeurs thermodynamiques en excès à dilution infime dans différents solvants sélectifs 69

O. FLOAREA, GH. POPA

Au sujet du mécanisme du transfert de masse des gouttes individuelles.... 75

E. DANCIU

L'équilibre liquide-vapeurs. V. Les systèmes binaires acétone-alcool allylique et propènoxyde-alcool allylique en conditions isobares 81

L. CRISTESCU, C. SIMIONESCU

L'influence de la qualité de l'acide phosphorique dans le processus d'obtention du superphosphate concentré..... 89

FL. OPREA, M. IENCIU et N. PANAIT

Considérations sur l'obtention de l'alumine à partir de néphélines..... 97

C. FORDEA, S. PETROIANU

Propriétés texturales et structurales du ZnO catalytique actif déterminées par les conditions de préparation. 101

G. WETROFF E. TREBILLON,
J. P. REGEAUD

La stabilisation des paraffines chlorurés en présence des métaux à chaud 105

S. MAGER

La résonance magnétique nucléaire. Application en chimie organique. III 107

V. BĂNULESCU, O. RĂDULESCU et
E. MIHALAŞ

Contributions à l'étude de la purification de l'acide 5-chloresalicylique..... 113

V. MĂCRIŞ

Relations entre le régime technologique et les rendements à l'obtention de l'éthylène de matières premières roumaines 116

BRÈVES COMMUNICATIONS

H. SANIELEVICI et F. URSEANU

Valorisation de la N-acétylbenzènesulfonamide dans le domaine des colorants 73

M. Zlokarnik: **Conception de la cuve mélangeuse en tant que réacteur chimique**

On présente les données de calcul pour un vase mélangeur et réacteur chimique et les règles de transposition de la petite à la grande échelle.
On analyse les facteurs macrocinétiques et microcinétiques pour établir les conditions optimums de réaction.
On interprète une série de facteurs nécessaires pour assurer le temps optimum de réaction, notamment le degré de dispersion des phases, les conditions d'agitation pour assurer la dispersion dans le cas des systèmes hétérogènes et celui des réactions donnant lieu à un dégagement de chaleur maximum.
Les graphiques présentés permettent de préciser les conditions optimums de travail et de choisir le système d'agitation le plus approprié.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. **2**, p. 65
C.D. 66.023:66.063.8

O. Floarea, Gh. Popa: **Au sujet du mécanisme du transfert de masse des gouttes individuelles**

Les auteurs exposent certains aspects du transfert de masse des gouttes individuelles et présentent une installation de laboratoire utilisée pour étudier le transfert de masse lors de la formation et du retrait d'une goutte. Les équations générales du transfert de masse ont été établies pour les deux stades. En ce qui concerne le retrait, on propose un nouveau modèle pour établir la fonction de distribution, par âges, des éléments de surface.
Une bonne concordance a été trouvée entre le modèle proposé et les données expérimentales obtenues dans l'installation de laboratoire.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 2, p. 75
C.D. 66.015.23

L. Cristescu, C. Simionescu: **L'influence de la qualité de l'acide phosphorique dans le processus d'obtention du superphosphate concentré**

Les auteurs ont étudié la décomposition de la roche phosphatique d'Israël par l'acide phosphorique, pour obtenir du superphosphate concentré.
Pour déterminer l'influence des suspensions contenues par l'acide phosphorique concentré sur le degré de décomposition de la roche phosphatique, on a effectué des essais de préparation du superphosphate concentré, à l'aide de l'acide phosphorique, tel qu'il résulte de la concentration et après élimination des suspensions par une sédimentation de 7 jours.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 2 p. 89
C.D. 661.623

Fl. Oprea, M. Ienciu et N. Panait: **Considérations sur l'obtention de l'alumine à partir de néphélines**

Les auteurs indiquent les possibilités d'utilisation des néphélines comme matières premières pour la production de l'alumine
On met en évidence le fait que la technologie la plus indiquée actuellement est la concrétion des charges de calcaire et de chaux dans des fours rotatifs à refroidissement dirigé de la concrétion. En même temps l'article présente quelques considérations sur le mécanisme et la cinétique des processus qui ont lieu pendant la concrétion et le lessivage.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 2, p. 97
C.D. 661.862.22:669.712

C. Fordea, S. Petroianu: **Propriétés texturales et structurales du ZnO catalytique actif déterminées par les conditions de préparation**

On discute l'influence de la méthode et des conditions de préparation du ZnO catalytique actif sur les propriétés texturales et structurales en corrélation aussi avec l'activité désulfurante.
On étudie la variation de la constante d'aggrégation des particules secondaires, la distributiion du volume de pores selon le rayon, la conductibilité électrique en milieu oxydant et réducteur, le diagramme DTA.
Les échantillons de ZnO ont été préparés par traitement thermique à la température de 460°C de l'hydroxyde de zinc et du carbonate basique de zinc.
On met en évidence l'activité catalytique accrue du ZnO préparé par décomposition thermique du carbonate basique de zinc.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 2, p. 101
C.D. 661.847.1:541.6

V. Bănulescu, O. Rădulescu, E. Mihalaş: **Contributions à l'étude de la purification de l'acide 5-chloresalicylique**

On rapporte les résultats de quelques études sur la dépuration par recristallisation des divers solvants de l'acide 5-chloresalicylique impurifié par des quantités de 5—10% d'acide 3-chloresalicylique et de 1—10% d'acide 3,5 dichloresalicylique.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 2, p. 113
C.D. 546.284—325'13

M. Zlokarnik*

RECIPIENTUL DE AMESTECARE CA REACTOR CHIMIC**

Recipientul de amestecare ca reactor chimic oferă mari posibilităţi de adaptare pentru sistemele de materii în care predomină faza lichidă. Adoptînd în fiecare caz particular agitatorul corespunzător, se poate lucra cu succes la acest aparat cu amestecuri reacţionabile, omogene sau eterogene.

Pentru dimensionarea agitatorului, este necesar să se cunoască factorii macrocinetici şi măsura în care aceştia influenţează desfăşurarea reacţiei. Cel mai simplu mod de obţinere a datelor dorite este efectuarea de încercări discontinue în laborator, în sisteme recipiente amestecător, ale căror forme, elemente constructive şi dimensiuni ale dispozitivului de agitare să fie astfel alese, încît să poată fi ulterior transpuse la o scară mai mare cu geometrie analogă. În cursul acestor încercări trebuie să fie variaţi nu numai factorii microcinetici (T, c, p), dar şi acei de ordin macrocinetic (intensitate de agitare, natura contactului etc), pentru a descoperi condiţiile optime ale reacţiei. La scară mare, desfăşurarea reacţiei nu va corespunde celei constatate în aparatul de laborator decît atunci cînd în ambele cazuri există condiţii identice pentru transferul de masă, de căldură şi al impulsurilor. Cunoscîndu-se faptul că factorii macrocinetici depind de scara luată în consideraţie, este necesar să se cunoască regulile de transpunere de la o scară la alta.

A. Stabilirea condiţiilor de agitare pentru asigurarea aceluiaşi timp de amestecare θ, la scară mică şi mare

Prin timp de amestecare θ se înţelege timpul necesar pentru ca un volum determinat de substanţă adăugată la un volum de lichid să fie perfect amestecată (la scară moleculară) cu lichidul. Este important să se cunoască timpul de amestecare cînd se urmăreşte amestecarea rapidă a unui component reactiv cu altul, pentru a evita ca el să prezinte trepte de concentraţii susceptibile de a provoca reacţii secundare (de exemplu, adaosul de acid într-o nitrare). Cunoaşterea timpului de amestecare este, de altfel importantă pentru elaborarea sistemului « în cascade » a recipientelor de amestecare cu « amestecare ideală ». Se consideră că într-un recipient se realizează « amestecare ideală » atunci cînd durata retenţiei mijlocii satisface relaţia $\tau \gg \theta$. În general, este suficient ca $\tau \approx 5\theta$.

În procesul de omogenizare a amestecurilor de lichide ce nu prezintă diferenţe apreciabile de densitate şi de viscozitate timpul de amestecare θ depinde de tipul de agitator utilizat, corespunzător substanţei introduse în recipient, de viteza de rotaţie n a agitatorului, de diametrul d şi de valorile densităţii ρ şi viscozitatea η sau ($\nu = \eta/\rho$) a sistemului:

$$\theta = f\,(n, d, \rho, \eta).$$

Conform criteriilor de similitudine se poate scrie:

$$n\theta = f\,(\mathrm{Re})\ [\mathrm{Re} \equiv n\,d^2\rho/\eta].$$

Prin analogie se poate scrie pentru puterea P a absorbţiei agitatorului:

$$\mathrm{Ne} = f\,(\mathrm{Re})\ [\mathrm{Ne} \equiv P/\,(\rho \cdot n^3 \cdot d^5)].$$

Pentru a găsi tipul de agitator cel mai convenabil pentru omogenizare ($P \cdot \theta = \min$) s-au determinat pentru diferite tipuri de agitatoare funcţiile $n\theta = f\,(\mathrm{Re})$ şi $\mathrm{Ne} = f\,(\mathrm{Re})$ şi s-au interpretat sub formă de două numere de referinţă ce nu conţin termenii n şi d.

$$P\ D\ \rho^2/\eta^2 = f\,(\theta\ \nu/D^2).$$

În figura 1 se prezintă secţiunile curbelor referitoare la agitatoarele pentru care s-a atins un timp de amestecare determinat cu o putere minimă. Din datele prezentate în această figură reiese că există pentru $\theta\ \nu/D^2$ o valoare minimă.

Prin urmare timpul de amestecare minim ce poate fi obţinut pentru lichide puţin vîscoase, ca apa, depinde de diametrul vasului: $\theta \geqslant 10^{-4}D^2/\nu$ (pentru apă şi $D = 2$ m şi $\theta = 6{,}7$ min). Această stare de lucruri se va lua în consideraţie în încercările de laborator.

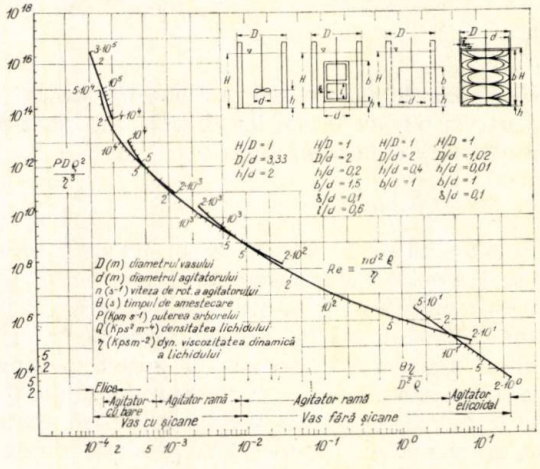


Fig. 1. Foaie de lucru pentru determinarea celor mai favorabile condiţii de agitare pentru omogenizarea lichidelor ce prezintă mici diferenţe de viscozitate şi de densitate [5].

* Farbenfabriken Bayer A. G. — Leverkusen

** Comunicare prezentată la cel de al 39-lea Congres de chimie industrială, 7—11 sept., 1970, Bucureşti.

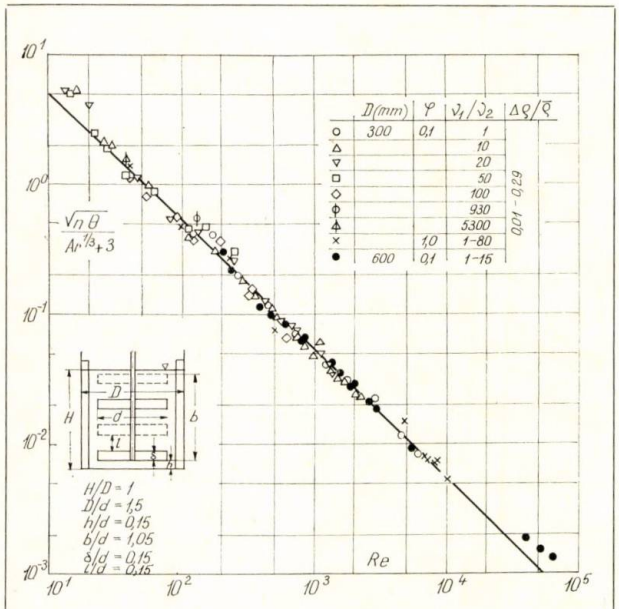


Fig. 2. Curba timpului de amestecare $n\theta = f$ (Re, Ar) la omogenizarea lichidelor ce prezintă diferențe de viscozitate și de densitate cu pale încrucișate:

$$n\theta = 51{,}6 \cdot Re^{-1} (Ar^{1/3} + 3)$$

$$Re \equiv nd^2/\bar{\nu}$$

$$Ar \equiv d^3 \Delta\rho\, g/\bar{\rho}\cdot\bar{\nu}$$

$\bar{\rho}$, $\bar{\nu}$ — valorile materialelor amestecului omogen [6].

Pentru omogenizarea amestecurilor de lichide ce prezintă diferențe de densitate și de viscozitate, vasul trebuie să fie prevăzut cu șicane, pentru a se evita orice efect de centrifugare. În cursul încercărilor efectuate cu un agitator cu palete încrucișate, s-a constatat că amestecarea grosieră este influențată de $\Delta\rho$. g, în timp ce în amestecarea fină intervin valorile produsului amestecului omogen ($\bar{\rho}$ și $\bar{\nu}$). De aici rezultă că:

$$n\,\theta = f\,(\mathrm{Re},\ \mathrm{Ar}) \qquad Re \equiv n.d^2/\nu \text{ și}$$
$$Ar \equiv d^3\ \Delta\ \rho\ g/\bar{\rho}\bar{\nu}^2.$$

Rezultatele acestor încercări sînt reprezentate în figura 2.

B. Condițiile de agitare pentru a asigura același grad de dispersie într-un sistem lichid/lichid sau gaz/lichid, la scară mică și la scară mare

a. *Lichid/lichid*

Stadiul actual al cercetării în domeniul dispersiei în sistemele lichid/lichid nu permite încă să se facă previziuni în ceea ce privește dimensiunile picăturilor de fază dispersată în fază coerentă, în funcție de tipul agitatorului, precum și pentru parametrii cinetici și mărimile fizice ale substanțelor. Pare totuși sigur faptul că se obține aceeași suprafață specifică la scară mică ca și la scară mare, atunci cînd se menține identică forța de agitare raportată la volum, respectiv P/V. Această condiție duce în domeniul curgerii turbulente ($Re > 10^4$; Ne = constant) la unele aspecte interesante din punctul de vedere al tehnicii agitării, și anume:

$$Ne = \text{constant} \rightarrow P \sim n^3 d^5$$

$$\frac{V \sim d^3}{P/V \sim n^3 d^2}$$

Scara de transpunere:

$$\mu = \frac{d_{\text{exploatare}}}{d_{\text{laborator}}}$$

dă:

$$n_{\text{exploatare}} = n_{\text{model}} \cdot \mu^{-2/3}$$

La $\mu = 5$, viteza de rotație în exploatare este egală cu circa 34% din viteza realizată în laborator și la $\mu = 10$ ea nu atinge decît 21,6% dacă se presupune o similitudine geometrică a agitatorului.

b. *Lichid/gaz*

Schimbul de masă în sistemul gaz/lichid nu prezintă un mare interes numai pentru reacțiile din acest sistem, clorurări, hidrogenări, oxidări, ci și pentru epurarea aerului și a apelor reziduale. Cantitatea de materie transferată pe unitatea de volum și de timp (viteza de absorbție raportată la volum) G (kmol/hm³) este direct proporțională cu suprafața de separare a fazelor, raportată la volum f (m²/m³) și cu diferența de concentrație Δc (kmol/m³).

Coeficientul de transfer de masă β (m/h) în faza lichidă este:

$$G = \beta \cdot f \cdot \Delta\, c.$$

Cunoscîndu-se că β și f nu pot fi, în general, determinate separat, se determină din măsurătorile schimbului de materie G sau $\beta \cdot f$ în funcție de condițiile de agitare.

Măsurînd vitezele de absorbție ale procesului chemosorbție, în sistemul: soluție apoasă de Na_2SO_3/aer cu Cu^{2+} drept catalizator, s-a constatat că aceste viteze depind într-o mare măsură de puterea arborelui agitatorului raportată la volum P/V și, practic, numai de P/V (figura 3). Debitul de gaz raportat la volum ρ/V nu prezintă interes decît în măsura în care este necesar un anumit debit minim pentru ca rezistența la transferul de masă în faza gazoasă să rămînă neglijabilă în raport cu faza lichidă.

Atunci cînd în sistemul menționat presiunea parțială a O_2 în lichid este mereu nulă din cauza

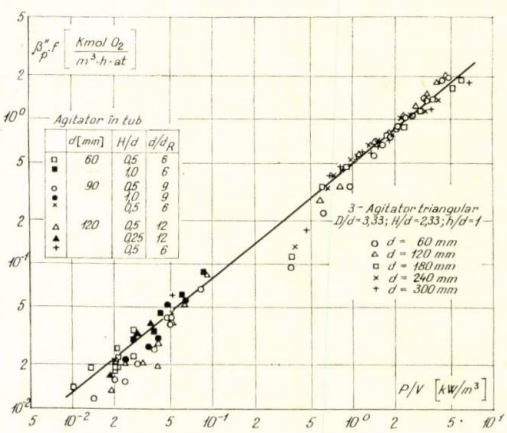


Fig. 3. Viteza de absorbție specifică $\beta'' \cdot f$ în funcție de capacitatea arborelui raportată la volum — P/V. Sistemul Na_2SO_3 apos/aer la 20°C, Cu^{2+} catalizator β''. $f = 0{,}5\ (P/V)^{0,8}$ [7].

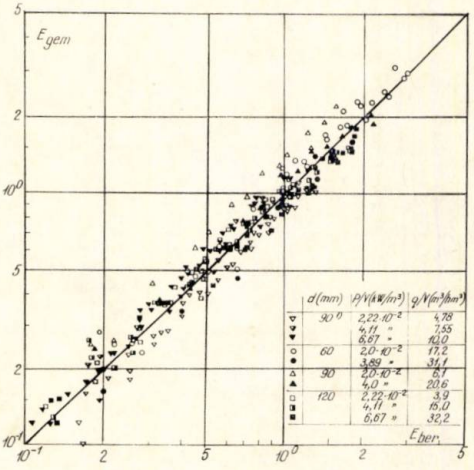


Fig. 4. Reprezentarea vitezelor de absorbție specifică în absorbție fizică. Sistemele O_2/apă și N_2/apă la 20°C [7]:

$$G = 0{,}52\ (P/V)^{0{,}33} \cdot (q/V)^{0{,}62} \cdot (1 - \bar{c}/c_s)^{1{,}15}$$
$$E = G/(P/V).$$

rapidității reacției catalizate de Cu^{2+}, în absorbția fizică această presiune este diferită de zero și exercită o influență asupra vitezei de absorbție. Măsurări în sistemul: O_2/H_2O și N_2/H_2O au dat relația următoare pentru G (kgO_2/m^3h):

$$G = 0{,}52 \cdot (P/V)^{0{,}38} \cdot (q/V)^{0{,}62} \cdot (1 - \bar{c}/C_s)^{1{,}15},$$

în care:

$\bar{c}$ este concentrația medie a O_2 în apă;

C_s — concentrația la saturare a O_2 în apă.

Această relație permite să se constate că în absorbția fizică atît concentrația gazului în lichid, cît și debitul de gaz raportat la volum exercită o puternică influență asupra vitezei de absorbție.

Aceste rezultate sînt reprezentate în figura 4, unde G reprezintă cantitatea de oxigen introdusă:

$$E \equiv G/(P/V).$$

Faptul că în absorbția fizică debitul de gaz specific este el însuși determinant pentru viteză arată că este necesar ca în studiul agitatoarelor autoaspirante să se mențină condiția $P/q = \min$, astfel încît să se obțină, pentru o putere dată un debit de gaz maximal [1].

C. Condițiile de agitare pentru menținerea dispersiei materiilor solide (stare de suspensie) la scară mică, ca și la scară mare

În cazul desolvării substanțelor solide în lichide sau pentru reacțiile în sistemul lichid/gaz cu catalizator solid în suspensie, particulele de materii, trebuie să fie menținute în stare de suspensie pentru ca suprafața lor să poată participa integral la schimbul de masă.

Agitatorul cel mai favorabil din punct de vedere energetic pentru această situație este agitatorul cu elice. Ceea ce este interesant în acest caz este viteza de rotație « critică » a agitatorului, n_{cr}, la care totalitatea materialului solid se găsește în suspensie.

La trecerea în suspensie a substanțelor solide în lichide [2], precum și la punerea în suspensie cu aport simultan de gaz (fig. 5) [3] s-a găsit următoarea relație pentru determinarea lui n_{cr}:

$$\mathrm{Re}_{cr} = a_1 \cdot \mathrm{Ar}^{0{,}5} \cdot f\,(\delta/d \cdot \varphi)$$

$$\mathrm{Re}_{cr} = \frac{n_{cr} \cdot d^2}{\nu} \text{ și } \mathrm{Ar} \equiv \frac{Re^2_{cr}}{Fr_{cr}} \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{d^3 g \Delta\rho}{\nu^2 \rho}$$

și în consecință:

$$Fr_{cr} \cdot \frac{\rho}{\Delta\rho} = a_2 \cdot f \cdot (\delta/\mathrm{d},\ \varphi).$$

Pentru extrapolarea condițiilor de agitare critică de la scară mică la scară mare pentru același sistem de materii ($\Delta\rho/\rho$ = constant) și pentru același grad de umplere φ, neglijînd termenul δ/d, de altfel foarte mic, se poate aplica următoarea relație:

$$Fr_{cr} = \frac{n^2_{cr} \cdot d}{g}$$

$n^2_{cr} \cdot d$ dă pentru viteza de rotație în exploatare:

$$n = n_M \cdot \mu^{-1/2}, \text{ unde } \mu = d/d_M \text{ — scara}$$

indice M — model

$\dfrac{P}{n^3 \cdot \mathrm{d}^5}$ și $n^2_{cr} \cdot d$ dau pentru puterea agitatorului în exploatare:

$$P = P_M \cdot \mu^{3,5},$$

iar din: $P/V \sim \dfrac{P}{n^3 \cdot d^2}$ și $n^2 d$ se obține pentru capacitatea agitatorului specific în exploatare:

$$(P/V) = (P/V)_M \cdot \mu^{1/2}.$$

Contrar tuturor problemelor de agitare în care puterea arborelui raportată la volum devine mai slabă sau rămîne identică cînd se transpune la scară mare, pentru acest caz puterea corespunzătoare condițiilor de agitare critică crește de $\sqrt{\mu}$ ori.

D. Condițiile de agitare pentru lichide de viscozitate mare ce dau naștere la o degajare maximă de căldură de reacție

Pe măsură ce reacția progresează, în cazul unei polimerizări în soluție, viscozitatea amestecului reactiv atinge astfel de valori, încît ultimele cantități de

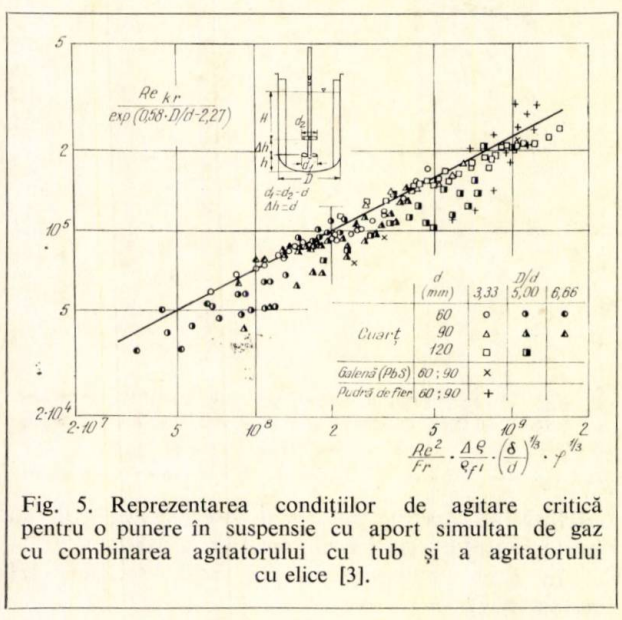


Fig. 5. Reprezentarea condițiilor de agitare critică pentru o punere în suspensie cu aport simultan de gaz cu combinarea agitatorului cu tub și a agitatorului cu elice [3].

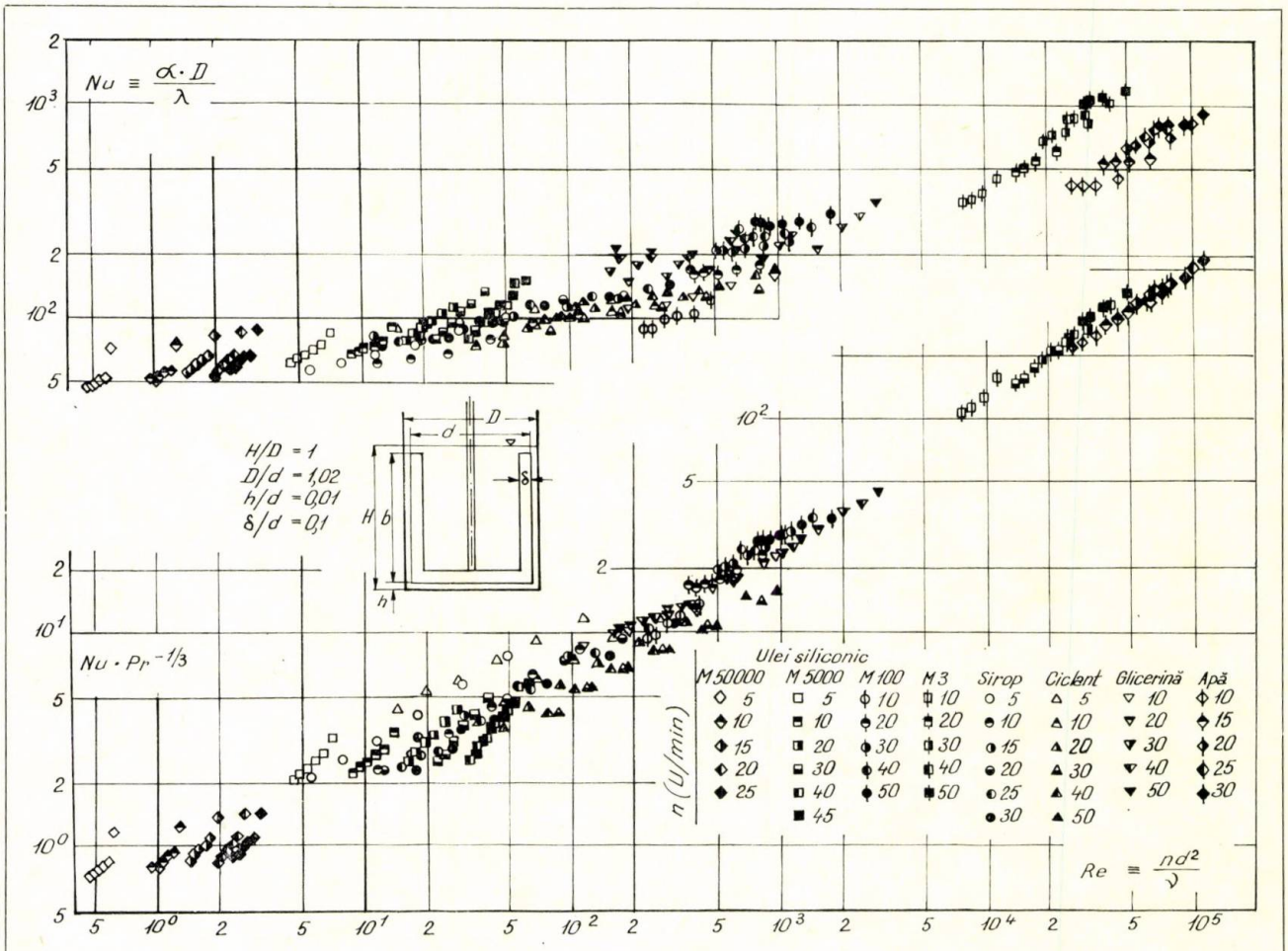


Fig. 6. Schimbul de căldură într-un recipient de amestecare cu agitator cu palete în U, în momentul răcirii [4]. Nu = a (Re.Pr$^{1/2}$ + constant)$^{2/3}$

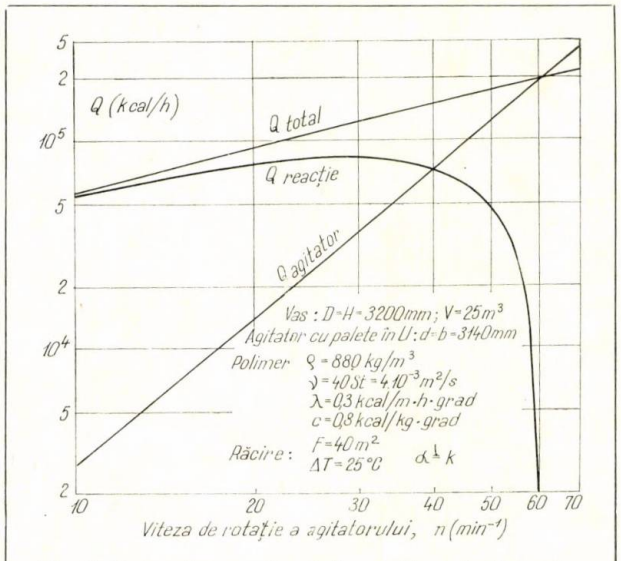


Fig. 7. Determinarea vitezei de rotație optimă a agitatorului la care se obține o degajare maximă de căldură de reacție.

căldură de reacție trebuie deseori să fie eliminate în domeniul curgerii laminare (Re < 100).

În acest domeniu nu se mai aplică relația cunoscută:

$Nu = a \cdot Re^{2/3} \cdot Pr^{1/3}$, ci mai curînd o relație de forma: $Nu = a(Re \cdot Pr^{1/2} + constanta)^{2/3}$ (fig. 6) [4].

Pentru calcule aproximative, se poate presupune că în domeniul $1 < Re < 100$, coeficientul de transfer de căldură este $\alpha \sim n^{1/2}$.

În domeniul curgerii laminare se aplică pentru puterea agitatorului $Ne \cdot Re$ = constant), deci $P \sim n^2 d^3 \eta$.

Aceasta permite contatarea că, la viteze de rotație crescînde ale agitatorului, cantitatea de căldură crește mult mai puternic decît cantitatea de căldură eliminată global. În figura 7 este arătat cu ajutorul unui exemplu, modul în care se pot calcula cantitatea de căldură eliminată global cu ajutorul curbei de schimb de căldură $Nu = f$ (Re, Pr) și căldura de agitare, în funcție de viteza de rotație a agitatorului, cu ajutorul curbei puterii $Ne = f$ (Re), pentru a putea deduce viteza optimă (aici 30 t/min) a agitatorului (reacția Q = max.).

Bibliografie

1. Zlokarnik, M. și Judat, H. În: Chem. Ing. Tehn. **39**, nr. 20 1967, p. 1 163–1 168.
2. Kneule, F. și Wernspack, P. M. În: Verfahrenstechnik, **1**, 1967, p. 531–540.
3. Zlokarnik, M. și Judat, H. În: Chem. Ing. Tehn. **41**, nr. 23, 1969, p. 1 270–1 273.
4. Zlokarnik, M. În: Chem. Ing. Tehn., **41**, nr. 22, 1969, p. 1 195–1 202.
5. Zlokarnik, M. În: Chem. Ing. Tehn., **39**, 1967, nr. 9/10, p. 539–548.
6. Zlokarnik, M. În: Chem. Ing. Tehn., **42**, 1970, p. 15.
7. Zlokarnik, M. În: Chem. Ing. Tehn., **38**, nr. 7, 1966, p. 717–723; **42**, nr. 18, 1970.

D. Grigoriu, M. Bogdan

MĂRIMI TERMODINAMICE DE EXCES, LA DILUȚIE INFINITĂ ÎN DIFERIȚI SOLVENȚI SELECTIVI

Este cunoscută importanța cunoașterii și utilizării principalelor mărimi termodinamice în caracterizarea unor procese de separare cum sînt acelea de extracție lichid-lichid, sau de distilare extractivă (2, 4, 5, 9a). În această privință, prezintă în primul rînd interes separarea hidrocarburilor aromatice de cele nearomatice.

În cele ce urmează se prezintă valorile unor mărimi termodinamice de exces (energie liberă, entropie, căldură de amestecare), calculate pentru sisteme neideale binare de tipul hidrocarbură aromatică — solvenți selectivi și hidrocarbură parafinoasă — solvenți selectivi. Drept hidrocarburi reprezentative s-au ales benzenul și respectiv hexanul, pentru care de altfel există cele mai multe date, iar ca solvenți selectivi produsele cuprinse în tabela 2 respectiv 3.

Mărimile termodinamice de exces, s-au calculat cu ajutorul coeficienților de activitate, utilizînd următoarele relații bine cunoscute:

— căldura parțial molară de exces ($\overline{\Delta H^0}$):

$$\log \frac{\gamma^0_{T_2}}{\gamma^0_{T_1}} = \frac{\overline{\Delta H^0}}{2{,}3\ \mathrm{R}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

în care $\gamma^0_{T_2}$ și $\gamma^0_{T_1}$ reprezintă coeficientul de activitate a hidrocarburii considerate, la diluție infinită în solventul respectiv, la temperaturile T_2 și T_1.

Relația astfel scrisă, implică admiterea unei variații lineare a $\log \gamma^0$ cu $1/T$, respectiv a unei valori constante pentru $\overline{\Delta H^0}$ pe intervalul de temperaturi considerat.

— energia liberă parțial molară de exces:

$$\overline{\Delta F^{0E}_T} = 2{,}3\ \mathrm{R}T\ \log \gamma^0_T$$

în care $\log \gamma^0_T$ reprezintă media aritmetică a valorilor respective pentru temperaturile T_2 și T_1, în intervalul cărora s-a calculat $\overline{\Delta H^0}$.

— entropia parțial molară de exces:

$$\overline{\Delta S^{0E}_T} = \frac{\overline{\Delta H^0} - \overline{\Delta F^{0E}_T}}{T}$$

Valorile experimentale ale coeficienților de activitate la diluție infinită au fost preluate din literatura de specialitate [3,9]. Pentru comparație, în cazul solvenților la care s-a dispus de date, s-au calculat și valorile coeficienților respectivi conform relațiilor propuse de Pierotti [8], Weimar și Prausnitz [10]. Practic aceleași rezultate cu acestea din urmă s-au obținut utilizînd și ecuațiile indicate de Helpinstill [6].

În tabela 1 se prezintă valorile coeficienților de activitate ale benzenului și hexanului, la diluție infinită în numai 7 solvenți selectivi pentru care s-a dispus atît de date experimentale, cît și de rezultate calculate cu ajutorul metodelor indicate. Se constată că în general valorile experimentale corespund destul de bine cu acelea calculate. Fac excepție cazurile în care γ^0 determinate experimental sînt mai mici de circa 1,5—2, situații în care γ^0 calculat prezintă valori mai mari (a se observa coeficienții de activitate ai benzenului la diluție infinită în N-metil-pirolidonă și dimetilformamidă).

Căldurile parțial molare de amestecare ale hexanului și benzenului în 19 respectiv 20 solvenți sînt redate în tabelele 2 și 3.

Din tabela 2 rezultă că în cazul hexanului, valorile obținute pentru $\overline{\Delta H^0}$ în același solvent, utilizînd γ^0 după diferiți autori, sînt apropiate, diferențele fiind de pînă la 10%.

În general, în funcție de natura solventului, căldura parțial molară de amestecare a hexanului, variază între 2 000 și 5 000 cal/mol, cele mai multe valori fiind cuprinse între 2 000 și 3 500 cal/mol.

După cum era de așteptat, pentru sistemele care prezintă abateri pozitive de la legea lui Raoult, în toate cazurile $\overline{\Delta H^0}$ este pozitiv, adică la amestecare apar efecte endoterme. În privința influenței temperaturii asupra căldurii parțial molare de amestecare la diluție infinită, se constată că $\overline{\Delta H^0}$ tinde să scadă cu creșterea temperaturii, ceea ce pare normal, deoarece sistemul se apropie de comportarea ideală. (Face excepție numai $\overline{\Delta H^0}$ la diluție infinită în alcool metilic).

În cazul benzenului (tabela 3), valorile obținute pentru $\overline{\Delta H^0}$ sînt în general pozitive, fiind cuprinse mai frecvent între 200 și 1 000 cal/mol.

Căldurile parțial molare de amestecare la diluție infinită ale benzenului în același solvent, calculate din γ^0 după diferiți autori, prezintă valori apropiate. Face excepție $\overline{\Delta H^0}$ pentru solvent furfurol: calculat după datele lui Pierotti: 1 740 cal/mol, utilizînd datele experimentale ale lui Deal: 486 cal/mol, iar după ecuațiile lui Weimar și Prausnitz: 544 cal/mol. Această diferență se datorește faptului că variația cu temperatura pentru γ^0 este mai mare în primul caz, în comparație cu următoarele două. De asemenea, este de remarcat că în cazul folosirii dimetilformamidei drept solvent apar diferențe mai mari între valorile calculate pe baza datelor experimentale și acelea deduse din valorile teoretice ale mărimii γ^0.

Tabela 1

COEFICIENȚI DE ACTIVITATE AI HEXANULUI ȘI BENZENULUI LA DILUȚIE INFINITĂ ÎN DIFERIȚI SOLVENȚI

SOLVENTUL		Hexan					Benzen				
		25°C	40°C	60°C	70°C	100°C	25°C	40°C	60°C	70°C	100°C
Heptan	[3]	1	—	1	—	1	1,55	—	1,4	—	1,22
	[8]	1	—	1	—	—	1,24	—	1,125	—	—
	[10]	1	—	1	—	—	1,42	—	1,325	—	—
Dimetilformamidă	[3]	17,0	—	11,5	—	8,0	1,4	—	1,4	—	1,35
	[9]	18,1	15,0	12,15	—	—	1,4	1,4	1,38	—	—
	[10]	20,9	—	14,4	—	—	2,94	—	2,56	—	—
N-metilpirolidonă	[3]	12,5	—	8,6	—	6,5	1,0	—	1,0	—	1,0
	[9]	12,9	10,8	9,2	—	—	1,0	1,0	1,0	—	—
	[10]	14,4	—	—	—	—	1,84	—	—	—	—
Furfurol	[3]	28,5	—	18	—	12	2,6	—	2,6	—	2,2
	[8]	30	—	—	16,7	—	2,74	—	—	1,86	—
	[10]	25,4	—	17,5	—	—	2,40	—	2,15	—	—
Sulfolan	[3]	73	—	48	—	33	2,40	—	2,45	—	2,50
	[9]	66,6/30°C	—	51,2/50°C	—	—	2,1/30°C	—	2,05/50°C	—	—
	[3]	105	—	64	—	42	6,8	—	6,5	—	6,2
Dietilenglicol	[9]	107	80,1	61,3	—	—	6,3	6,25	6,2	—	—
	[8]	104	—	—	57,8	—	7,0	—	—	5,99	—
Dimetilsulfoxid	[3]	75	—	39	—	22	3,4	—	3,05	—	2,75
	[10]	62,7	—	—	—	—	3,9	—	—	—	—

La folosirea sulfolanului drept solvent rezultă, conform cu datele lui Deal, o căldură de amestecare exotermă ($\overline{\Delta H}^0$ negativ — 129 cal/mol) ceea ce pare puțin probabil pentru un astfel de sistem ($\gamma^0 > 1$). De altfel după alte date experimentale pentru γ^0 [9], rezultă și pentru benzen la diluție infinită în sulfolan ΔH^0 pozitiv (200 cal/mol), concordant cu comportarea tuturor celorlalte sisteme.

După cum era de așteptat, valorile căldurilor de amestecare nu sînt determinate de mărimea coeficienților de activitate, ci de variația lor cu temperatura. Așa, de exemplu, oxidipropionitrilul prezintă practic aceleași valori pentru $\overline{\Delta H}^0$ ca și apa (chiar mai mari la temperaturi mai scăzute), deși coeficienții de activitate pentru apă sînt de circa 100 de ori mai mari decît aceia rezultați în cazul oxidipropionitrilului.

În general, cu creșterea temperaturii, căldura parțial molară a benzenului la diluție infinită în solvenți crește (cu excepția dietilenglicolului unde rezultă o scădere). Explicația creșterii în cazul hidrocarburilor aromatice după O r y e și P r a u s c h n i t z [7], rezidă probabil în faptul că temperaturile mai scăzute favorizează stabilitatea complexului solvent-hidrocarbură aromatică și ca atare se mărește contribuția exotermă la efectul global observat. Această creștere cu temperatura a căldurii de amestecare este, după aceiași autori, un indiciu pentru formarea complexului respectiv.

La același număr de atomi de carbon în moleculă, odată cu creșterea gradului de saturare a hidrocarburii, rezultă o descreștere a stabilității complexului format cu solventul și în consecință endotermicitatea amestecării crește [1]. Astfel, valorile căldurilor de amestecare ale amestecurilor echimolare de nitroetan cu diferite hidrocarburi C_6 la 45° sînt [1]:

	cal/mol
benzen	69
1-hexină	130
1,5-hexadienă	220
1-hexenă	350
n-hexan	440

Modul de variație a căldurilor parțial molare de exces ale hexanului și benzenului în diferiți solvenți, prezentate în tabelele 2 și 3, concordă cu regularitățile menționate.

Valorile calculate pentru energiile libere parțial molare de exces ale hexanului și benzenului la diluție infinită în diferiți solvenți sînt redate, de asemenea în tabelele 2 și 3. Cifrele obținute pentru $\overline{\Delta F}^{0E}$ la diluție infinită în același solvent, calculate din γ^0 după diferiți autori sînt apropiate.

Nu se constată o variație sistematică a $\overline{\Delta F}^{0E}$ cu temperatura. În toate cazurile această mărime prezintă valori pozitive și variază în funcție de natura solventului între 1 440 și 6 600 cal/mol pentru hexan (mai frecvent între 1 600—2 800 cal/mol) și între 100 și 5 000 cal/mol pentru benzen (mai frecvent între 200 și 1 300 cal/mol).

Entropiile parțial molare de exces calculate pentru hexan și benzen în diferiți solvenți selectivi sînt arătate de asemenea în tabelele 2 și 3.

În mod normal, pentru sisteme cu $\gamma^0 > 1$, ar trebui ca $\overline{\Delta S}^{0E}$ să fie pozitiv și să scadă odată cu creșterea temperaturii sistemului tinzînd spre idealitate.

Tabela 2

FUNCȚIILE PARȚIALE MOLARE DE EXCES ALE HEXANULUI, LA DILUȚIE INFINITĂ ÎN DIFERIȚI SOLVENȚI

Nr. crt.	SOLVENTUL		$\overline{\Delta H}^0$ cal/mol.				$\overline{\Delta F}^{0E}$ cal./mol.		$\overline{\Delta S}^0$ Eu.e.	
			25—40°C	40—60°C	25—60°C	60—100°C	42,5°C	80°C	42,5°C	80°C
1	Dimetilformamidă	[3]	—	—	2 210	2210	1650	1590	1,76	1,76
		[8]	2 410	2 190	2 290	—	1690	—	1,90	—
		[10]	—	—	2 170	—	1770	—	1,27	—
2	N-metilpirolidonă	[3]	—	—	2 085	1715	1460	1410	1,97	0,86
		[9]	2 210	1 705	1 930	—	1490	—	1,40	—
3	Furfurol	[3]	—	—	2 575	2495	1950	1880	1,97	1,74
		[8]	—	—	2 650/25-70°C	—	1980/47,5°C	—	2,09/47,5°C	—
		[10]	—	—	2 130	—	1910	—	0,7	—
4	Sulfolan	[3]	—	—	2 360	2320	2550	2580	—0,60	—0,74
		[9]	—	—	2 480/30-50°C	—	2530/40°C	—	—0,16/40°C	—
5	Etilenglicol	[3]	—	—	4 100	2760	3790	3860	0,98	—3,10
6	Dietilenglicol	[3]	—	—	2 750	2595	2760	2760	—0,03	—0,46
		[9]	3 680	2 790	3 190	—	2750	—	1,39	—
		[8]	—	—	2 670/25-70°C	—	2770/47,5 C°	—	—0,31/47,5°C	—
7	Trietilenglicol	[3]	—	—	2 310	2265	1490	1540	2,60	2,05
8	Hydroxipropionitril	[3]	—	—	2 350	2350	2610	2640	0,82	0,82
9	Oxidipropionitril	[3]	—	—	5 280	4540	3100	2890	6,90	4,68
10	Iminopropionitril	[3]	—	—	3 240	3210	2670	2600	1,81	1,73
11	Fenol	[3]	—	—	2 120	1980	1680	1630	1,39	0,99
12	Metanol	[3]	—	—	1 980	2100	1950	1940	0,09	0,45
13	Etanol	[3]	—	—	1 200	895	1490	1540	—0,92	—1,83
14	Carbonat de etilenă	[3]	—	—	3 225	3225	2640	2570	1,86	1,85
15	Carbonat de propilenă	[3]	—	—	3 385	3360	2280	2130	3,51	3,48
16	Dimetilsulfoxid	[3]	—	—	3 665	3540	2500	2360	3,70	3,34
17	Bioxid de sulf	[3]	—	—	4 430/-20 la-30°C	—	1970/25°C	—	13,95/—25°C	—
18	Caprolactamă	[9]	—	—	—	840/75—85°C	—	1670	—	—2,35
19	Apă	[3]	—	—	4 340	4100	6400	6650	—6,55	—7,22

Tabela 3

FUNCȚIILE PARȚIAL MOLARE DE EXCES ALE BENZENULUI, LA DILUȚIE INFINITĂ ÎN DIFERIȚI SOLVENȚI

Nr. crt.	SOLVENTUL		$\overline{\Delta H}^0$ cal./mol.		$\overline{\Delta F}^{0E}$ cal./mol		$\overline{\Delta S}^{0E}$ u.e.	
			25—60°C	60—100°C	42,5°C	80°C	42,5°C	80°C
1	Heptan	[3]	591	825	242	189	1,09	1,80
		[8]	605	—	105	—	1,57	—
		[10]	400	—	198	—	0,64	—
2	Dimetilformamidă	[3]	108/25—100°C		211/62,5°C		—0,31/62,5 °C	
		[9]	80	—	206	—	0,40	—
		[10]	860	—	635	—	0,71	—
3	N-metilpirolidonă	[3]	0	0	0	0	0	0
		[9]	0	—	0	—	0	—
4	Furfurol	[3]	486/25—100°C		427/62,5°C		0,18/2,5°C	
		[8]	1740/25—70°C	—	516/47,5°C	—	3,84/47,5°C	—
5	Sulfolan	[10]	544	—	516	—	0,09	—
		[3]	—129	—142	567	635	—2,21	—2,20
		[9]	200	—	454/40°C	—	—0,81/40°C	—
6	Etilenglicol	[3]	2210	1575	2020	2040	0,60	—1,32
		[3]	246	312	1200	1300	—3,00	—2,80
7	Dietilenglicol	[9]	120	—	1145	—	—3,26	—
		[8]	71/25—70°C	—	1190/47,5°C	—	—3,50/47,5°C	—
8	Trietilenglicol	[3]	620	708	1090	1160	—1,49	—1,28
9	Hydroxypropionitril	[3]	1430	1430	1210	1180	0,70	0,99
10	Oxydipropionitril	[3]	685	725	1040	1080	—1,15	—1,01
11	Iminopropionitril	[3]	940	992	675	640	0,84	0,99
12	Fenol	[3]	815	815	618	597	0,62	0,62
13	Metanol	[3]	1420	1325	1180	1160	0,76	0,46
14	Etanol	[3]	490	582	1090	1170	—1,90	—1,67
15	Carbonat de etilenă	[3]	905	922	640	605	0,84	0,90
16	Carbonat de propilenă	[3]	1299	1324	760	692	1,71	1,78
17	Dimetilsulfoxid	[3]	620	625	734	745	—0,36	—0,34
18	Bioxid de sulf	[3]	1740/ —20 la —30°C	—	165/—25°C	—	6,4/—25°C	—
19	Caprolactamă	[9]	—	102/75—85°C	—	279	—	—0,50
20	Apă	[3]	2890	3150	4760	5060	—5,94	—5,42

În cazul hexanului, marea majoritate a sistemelor analizate prezintă $\overline{\Delta S^{0E}}$ pozitiv, excepție făcînd soluțiile în solvenți mai polari (apă, glicol, sulfolan), amestecuri la care apar probabil efecte de orientare și în consecință $\overline{\Delta S^{0E}}$ devine negativ. Efectele provocate de variația temperaturii asupra lui $\overline{\Delta S^{0E}}$ sînt mici, și în general cu creșterea temperaturii $\overline{\Delta S^{0E}}$ scade. Valorile pozitive variază între 0,1 și 6,9 u.e. (fiind cuprinse de obicei în domeniul 1 și 3,5 u.e.).

În cazul benzenului, valorile $\overline{\Delta S^{0}}$ sînt în general mai mici decît în cazul hexanului, aproximativ 50% din solvenții analizați prezentînd valori negative (cuprinse mai frecvent între —1 și —2,2 u.e.), iar cele pozitive fiind cuprinse între 0,4 și 1,8 u.e. În general cu creșterea temperaturii, $\overline{\Delta S^{0E}}$ crește, ceea ce s-ar putea explica prin faptul că la temperaturi mai scăzute complexul format între solvent și hidrocarbura aromatică este mai stabil.

Bibliografie

1. Anderson, Combio, Prausnitz, A. I., Amer. Inst. Chem. Engng. J. **8**, 1962, p. 66.
2. Bogdan, M, Grigoriu, D., Petrol și Gaze, **19**, număr suplimentar iun. 1968, p. 69; Revista de Chimie, **19**, nr. 3, 1968, p. 140.
3. Deal, C. H., Derr, L. E., Ind. Engng. Chem. **3**, nr. 4 oct. 1964, p. 394.
4. Grigoriu, D., Bogdan, M., Lucrare în curs de publicare.
5. Grigoriu, D., Bogdan, M., Petrol și Gaze, **19**, număr suplimentar, iun. 1968, p. 78; Revista de Chimie **18**, nr. 12, 1967, p. 733.
6. Helpinstill, G. J., Van Winkle, M. Ind. Engng. Chem. Process Design and Development, **7**, nr. 2, 1968, p. 213.
7. Orye, V. R., Prausnitz, M. J., Trans. Faraday Soc., **61**, nr. 7, iul. 1965, p. 1 338.
8. Pierotti, J. G., Deal, C. H., Derr, E., Ind. Engng. Chem. **51**, nr. 1, 1959, p. 95.
9. Popescu, R., Blidișel, I., Popa Elena, Revista de Chimie, **18**, nr. 12, 1967, p. 746.

9a. Treybal, R. E. Liquid Extraction, Mc. Graw Hill, New York, 1963, p. 61.

10. Weimar, R. F., Prausnitz, M. I., Petrol Refiner, **44**, nr. 9, 1965, p. 237.

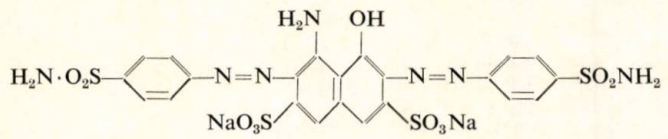
✧ ✧ ✧ SCURTE COMUNICĂRI ✧ ✧ ✧

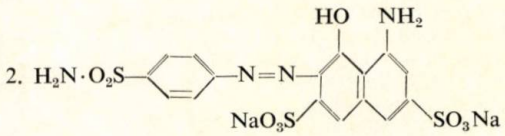
H. Sanielevici, F. Urseanu:

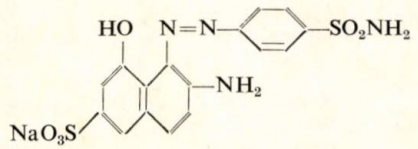
Valorificarea N-acetilbenzensulfonamidei în domeniul coloranților

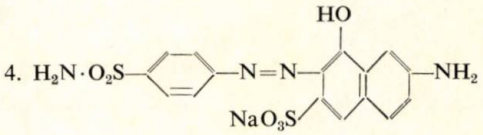
N-acetilbenzensulfonamida, $CH_3CO \cdot HN \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NH_2$ (I), se obține în cantități mari ca deșeu la fabricarea sulfatiazolului și, pînă în prezent, și-a găsit utilizări limitate în industria farmaceutică.

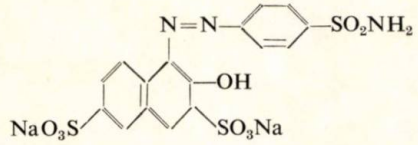
În lucrarea de față s-au căutat metode simple de obținere a unor coloranți azoici, utilizînd drept diazocomponentă sarea de diazoniu a produsului (I), dezacetilat $H_2N \cdot C_2H_4 \cdot SO_2NH_2$ (II), pe baza unor intermediari uzuali. Astfel, s-au obținut următorii coloranți:

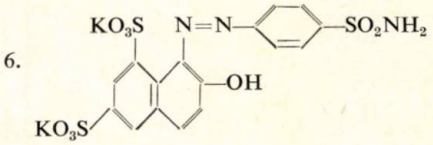
1.


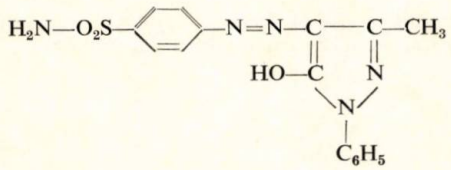
2.


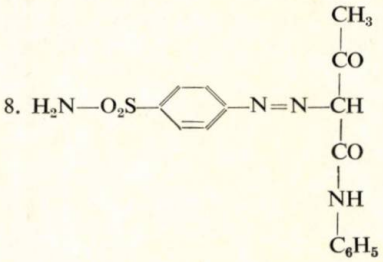
3.


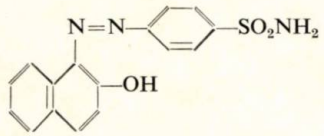
4.


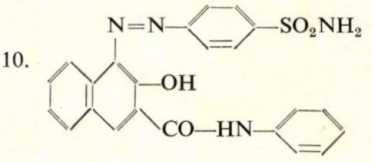
5.


6.


7.


8.


9.


10.


Partea experimentală

Produsul tehnic (I) se purifică prin recristalizare din apă cu cărbune animal (p.t. 219°C) şi se dezacetilează prin metodele clasice cunoscute: fierbere cu soluţii de NaOH sau soluţii de HCl, obţinîndu-se produsul (II) pur (p.t. 165°C).

Diazotarea *p*-aminobenzensulfonamidei se face după modul clasic, cunoscut: picurare soluţie de nitrit de sodiu în soluţia rece acidă a aminei.

Modul de lucru. Se dizolvă 172 g (1 mol) produs (II) în 5,6 l apă şi 375 ml HCl (d = 1,19). Se răceşte şi se menţine la 0—5°C prin adăugare de 2,9 kg gheaţă. Se picură, sub agitare, în timp de 30 min o soluţie formată din 78 g $NaNO_2$ în 600 ml apă. Diazotarea durează 3 h şi sfîrşitul reacţiei se verifică în mod obişnuit cu hîrtie iod-amidonată. Cu soluţia sării de diazoniu astfel obţinută s-a trecut la sintetizarea coloranţilor.

Colorantul 1. (II) $\xrightarrow[\text{acid}]{1}$ acid H $\xleftarrow[\text{alcalin}]{2}$ (II)

Se dizolvă 171 g (0,5 mol), acid H (sare monosodică) într-o soluţie formată din 40 g NaOH în 3 l apă şi se reprecipită cu HCl pînă la *p*H slab acid. Se răceşte la 0—5°C cu circa 1 kg gheaţă şi în decurs de 10—15 min se toarnă în fir subţire, sub agitare, soluţia sării de diazoniu peste soluţia acidului H. Se reduce apoi treptat (în circa 15—20 min) aciditatea mediului de reacţie, prin tamponare cu o soluţie formată din 600 g acetat de sodiu cristalizat în 1,2 l apă rece. Se lasă în continuare încă 15 min pentru definitivarea cuplării în mediu slab acid. Prin adăugarea în 15 min a unei soluţii de 500 g NaOH în 1,5 l apă se modifică *p*H-ul mediului la alcalin, cînd are loc şi cea de-a doua cuplare. Definitivarea cuplării se realizează în 15—20 min, culoarea soluţiei trecînd de la roşu la albastru. În final, se aduce *p*H-ul soluţiei la neutru, prin adăugare de HCl, se salifiază cu NaCl, se filtrează şi se spală colorantul pe filtru cu soluţie concentrată de NaCl, se usucă la 50—60°C şi se macină fin.

Colorantul 2. (II) $\xrightarrow[\text{alcalin}]{}$ acid H

Se dizolvă 342 g (1 mol) acid H (sare monosodică) într-o soluţie formată din 150 g NaOH în 3 l apă, se adaugă 1 kg gheaţă mărunţită şi apoi se picură în 10—15 min sarea de diazoniu. Pentru definitivarea cuplării, masa se mai agită încă 20—30 min, se aduce *p*H-ul la neutru prin adăugare de HCl; colorantul se salifiază cu NaCl, se filtrează, se usucă la 50—60°C şi se macină fin.

Colorantul 3. (II) $\xrightarrow[\text{acid}]{}$ acid Gamma

Se dizolvă 239 g (1 mol) acid Gamma într-o soluţie formată din 80 g NaOH în 4 l apă şi se reprecipită cu HCl sau cu acid acetic pînă la *p*H slab acid. Se răceşte prin adăugarea a circa 1 kg gheaţă şi în decurs de 10—15 min se toarnă în fir subţire, sub agitare, soluţie sării de diazoniu peste soluţia acidului Gamma, se tamponează aciditatea mediului cu 700 g acetat de sodiu în 2 l apă şi se definitivează cuplarea în 30 min. Colorantul se salifiază cu NaCl, se filtrează, se usucă la 50—60°C şi se macină fin.

Colorantul 4. (II) $\xrightarrow[\text{alcalin}]{}$ acid Gamma

Se dizolvă 239 g (1 mol) acid Gamma într-o soluţie formată din 320 g NaOH în 4 l apă. Se răceşte prin adăugarea a circa 1 kg gheaţă şi în decurs de 10—15 min se toarnă în fir subţire, sub agitare, soluţia sării de diazoniu peste soluţia acidului Gamma. Cuplarea se definitivează în circa 30 min. Colorantul se salifiază cu NaCl, se filtrează, se usucă la 50—60°C şi se macină fin.

Colorantul 5. (II) → sare R

Se dizolvă 304 g (1 mol) sare R într-o soluţie formată din 220 g NaOH în 3 l apă. Se răceşte masa prin adăugarea a circa 1 kg gheaţă şi în decurs de 15—20 min se toarnă în fir subţire, sub agitare, soluţia sării de diazoniu peste soluţia de sare R. Se definitivează cuplarea în circa 30 min, colorantul se salifiază prin adăugare de NaCl, se filtrează, se usucă la 50—60°C şi se macină fin.

Colorantul 6. (II) → sare G

Se dizolvă 380 g (1 mol) sare G (sare dipotasică) într-o soluţie formată din 100 g NaOH în 2 l apă, se adaugă circa 1 kg gheaţă şi se picură în fir subţire, sub agitare, soluţia sării de diazoniu; cuplarea se definitivează în 30 min, colorantul se salifiază cu NaCl, se filtrează, se usucă la 50—60°C şi se macină fin.

Colorantul 7. (II) → 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă

Se dizolvă 174 g (1 mol) 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă într-o soluţie formată din 160 g Na_2CO_3 cristalizat în 2 l apă şi se răceşte prin adăugarea a circa 1 kg gheaţă. Soluţia sării de diazoniu, la care în prealabil se reduce aciditatea la un *p*H de circa 4—5, prin adăugarea atentă de acetat de sodiu, se toarnă în fir subţire, în circa 10—15 min, şi sub o bună agitare, peste soluţia de 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă. Cuplarea se definitivează în circa 1 h, iar, în final, *p*H-ul mediului trebuie să fie slab acid; pigmentul se filtrează, se spală bine cu apă de electrolit şi se usucă la aer liber.

Colorantul 8. (II) → acetoacetanilidă

Se dizolvă prin încălzire la 50°C o cantitate de 177 g (1 mol) anilidă acetilacetică în 3 l apă în care s-au adăugat în prealabil 120 ml soluţie NaOH 35%. Soluţia se răceşte la 0—5°C prin adăugare de gheaţă, se neutralizează la *p*H slab acid cu acid acetic şi se adaugă 250 g acetat de sodiu cristalizat (la neutralizarea cu acid acetic a soluţiei, anilida acetilacetică reprecipită fin).

Sarea de diazoniu, tamponată prin adăugare de acetat de sodiu pînă la un *p*H de circa 4—5, se toarnă în fir subţire şi sub o bună agitare peste suspensia fină de anilidă acetilacetică. Cuplarea se definitivează în 10—12 h, pigmentul se filtrează, se spală cu apă şi se usucă la aer liber.

Colorantul 9. (II) → 2-Naftol

Se dizolvă 144 g (1 mol) 2-Naftol într-o soluţie formată din 160 g NaOH în 500 ml apă şi se răceşte cu gheaţă la 0—5°C. Sarea de diazoniu se toarnă în fir subţire peste soluţia de 2-Naftol şi se agită masa circa 1 h, pentru definitivarea cuplării. Pigmentul se filtrează, se spală cu apă şi se usucă la aer.

Colorantul 10. (II) → Naftol AS

Se dizolvă 263 g (1 mol) Naftol AS în 2630 g alcool etilic, se adaugă o soluţie formată din 160 g NaOH în 500 ml apă şi se răceşte la 0—5°C. Peste soluţia astfel preparată se toarnă în fir subţire şi sub o bună agitare sarea de diazoniu; cuplarea se definitivează în circa 1 h. Pigmentul se filtrează, se spală cu apă şi se usucă la aer.

Concluzii

1. În urma analizelor tinctoriale efectuate s-a ajuns la concluzia că prezintă interes:
— pentru vopsirea pe lînă — coloranţii 1, 3, 4, 5;
— pentru vopsirea pe fibre poliamidice — coloranţii 3, 7;
— pentru vopsirea pe fibre poliesterice — colorantul 7;
— pigmenţii 7 şi 8 au rezistenţă bună la solvenţi şi la plastifianţi şi prezintă interes pentru vopsirea PVC în masă.
2. Coloranţii 1, 2, 3, 4 prezintă calităţi foarte bune pentru vopsirea pe piele; au fost sintetizaţi la Uzina chimică « COLOROM » — Codlea, pe baza acceptării lor ca perfecţionare tehnică.

△ △ △

O. Floarea și Gh. Popa

CU PRIVIRE LA MECANISMUL TRANSFERULUI DE MASĂ DE LA PICĂTURI INDIVIDUALE

Dezvoltarea impetuoasă a industriei chimice, creșterea continuă a cerințelor de puritate impuse produselor finite și mai ales celor intermediare au orientat cercetarea experimentală și teoretică din ingineria chimică spre intensificarea tuturor proceselor de transfer și în special a transferului de masă. Numeroasele tehnici de lucru — fluidizarea, stratul spumant, pulsarea, vibrarea etc. — utilizate în industria chimică, acționînd asupra tuturor factorilor și, în special, asupra celor hidrodinamici, care determină viteza fenomenelor de transfer, permit obținerea unor performanțe superioare în ceea ce privește intensitatea și eficiența operațiilor pe care le realizează. Pentru operațiile de transfer de masă, perfecționarea procedeelor existente și aplicarea unor noi tehnici de lucru impun renunțarea la tratarea generală, prin cercetarea amănunțită a proceselor fizice fundamentale, particularizate pentru fiecare mod de realizare al acestora. În acest sens, dată fiind răspîndirea sistemelor lichid-lichid, lichid-gaz, în care lichidul constituie faza dispersă (extracție, absorbție, uscare etc.), studiul mecanismului transferului de masă de la picături individuale prezintă o deosebită importanță. Totuși, chiar în acest caz, studiul experimental și teoretic prezintă anumite complicații, datorită existenței mai multor stadii de transfer, diferite ca mecanism și, deci, ca intensitate de desfășurare. În această lucrare, sînt expuse unele aspecte referitoare la transferul de masă de la picături individuale. Se prezintă o instalație de laborator pentru studiul transferului de masă la formarea și la retragerea unei picături, se propune și se verifică modelul corespunzător celor două stadii.

Considerații teoretice

Încă de la primele cercetări referitoare la transferul de masă de la unități de volum individuale [1—5] s-a remarcat și s-a făcut distincția între transferul de masă în timpul formării, al circulației prin faza continuă și în timpul spargerii sau ale coalescenței acestora. Deoarece se măsoară de obicei efectul global, transferul de masă datorat primului și ultimului stadiu pot fi estimate, prin extrapolarea la zero a unei variabile, reprezentînd deplasarea prin faza continuă, timpul de mișcare liberă sau distanța parcursă de către unitatea de volum considerată [2, 3, 5, 9]. S-a remarcat însă [5, 6, 7, 8] lipsa de precizie a acestei metode, datorită discontinuității în punctul de desprindere a unității de volum considerate. Pentru evitarea acestor dificultăți se studiază transferul de masă de la o picătură individuală, fără desprindere, formînd și retrăgînd de mai multe ori picătura și măsurînd cantitatea de substanță transferată în faza continuă. Deși apar și în acest caz două stadii de transfer — în timpul formării și în timpul retragerii picăturii — abordarea teoretică este mult simplificată față de cazul desprinderii, al deplasării libere și al ieșirii din faza continuă. Lucrările [9—14] care au studiat transferul de masă de la picături individuale se bazează pe teorii elaborate în special pentru perioada de formare. Majoritatea acestor teorii se bazează, în ceea ce privește formarea suprafeței picăturii, pe două modele: modelul întinderii suprafeței și modelul adaosului de elemente noi de suprafață. Primul model consideră că, datorită creșterii picăturii, în timpul formării, elementele de suprafață se întind; nu apar elemente proaspete de suprafață. Modelul a fost propus de Ilcovic [11] și dezvoltat de către Mc Gilarry [12], Baird [13] ș.a. Considerînd că adîncimea penetrației este mică față de dimensiunea picăturii, Ilcovic obține pentru picătura perfect sferică coeficientul parțial de transfer de masă k, cu relația:

$$k = \sqrt{\frac{7}{3}} \sqrt{\frac{D}{\pi\theta}}. \qquad (1)$$

Cel de-al doilea model presupune că suprafața formată se datorește adaosului de elemente proaspete în timpul creșterii picăturii; se neglijează înnoirea întîmplătoare în sensul teoriei lui Danckwerts [15]. Acest model a fost dezvoltat în special de către Sawistowski [14] și Heertjes [9, 10].

Sawistowski, pentru picături formate la debit constant, deduce pentru coeficientul mediu de transfer de masă relația:

$$\bar{K} = \int_0^{\infty} f(t) \cdot k\,(z) \cdot dt \qquad (2)$$

Pentru funcția de distribuție a suprafeței $f(t)$, Sawistowski dă expresiile:

$$f(t) = t^{-\frac{1}{2}}\, t_u^{-\frac{2}{3}} \text{ pentru } t < t_u \qquad (3)$$

$$f(t) = 0 \text{ pentru } t > t_u \qquad (4)$$

unde t_u este vîrsta picăturii, iar t vîrsta elementelor de suprafață. Se obține pentru coeficientul mediu

de transfer relația:

$$\overline{K} = \frac{40}{7}\sqrt{\frac{D}{\pi\theta}}, \qquad (5)$$

în care θ reprezintă timpul de formare a picăturii.

În afara acestor modele, privind transferul de masă în timpul formării picăturii, merită să fie menționate rezultatele obținute de către G e d d e s [16] pentru sfere rigide. Deosebit de interesante sînt rezultatele obținute de R u k e n s t e i n [17, 18], considerînd influența factorilor hidrodinamici din faza continuă, cu ajutorul ecuațiilor de distribuție a vitezelor în jurul picăturii.

Pentru perioada de retragere a picăturii, deosebit de interesantă este lucrarea lui S a w i s t o w s k i și G o l t z [14]. Admițind pentru retragere un mecanism exact invers celui din timpul formării (adaos de elemente proaspete), funcția de distribuție respectivă dată de relațiile (3) și (4) va avea forma:

$$f(t) = \frac{2}{3}(\theta - t)^{-\frac{1}{3}}(\theta - t_u)^{-\frac{2}{3}} \quad \text{pentru } t < t_u \qquad (6)$$

$$f(t) = 0 \quad \text{pentru } t > t_u \qquad (7)$$

Se obține, în acest mod, pentru coeficientul mediu de transfer relația:

$$\overline{K_r} = 1{,}14\sqrt{\frac{D}{\pi\theta}}. \qquad (8)$$

Conform relațiilor (5) și (8) rezultă că pentru perioada de retragere cantitatea de substanță transferată este de patru ori mai mică decît pentru perioada de formare.

Modul de lucru

S-a studiat transferul de substanță în timpul formării și al retragerii picăturilor de anilină în apă. Instalația de laborator este prezentată în figura 1. Dispozitivul de formare a picăturilor constă dintr-o seringă și un tub de formare cu secțiune circulară; legătura dintre seringă și tubul de formare se face printr-un robinet cu trei căi. A treia cale a robinetului este în legătură cu un tub capilar, etalonat, care servește la măsurarea cursei pistonului seringii. Picăturile erau formate într-o cuvă plină cu apă, în continuă circulație. Deplasarea tijei pistonului seringii se realiza cu ajutorul unui excentric acționat de un motor electric, prin intermediul unui reductor de viteză. Reglarea și menținerea cursei s-au realizat cu ajutorul unei piulițe de reglare și a unei contrapiulițe de fixare. După ce se fixează condițiile de lucru — cursa pistonului (dimensiunea maximă a picăturii), turația excentricului și timpul de formare — se lasă instalația să funcționeze un timp oarecare, măsurat cu precizie. Pentru a menține constantă dimensiunea maximă a picăturii (cursa rămîne constantă, iar transferul de masă are loc continuu), se acționează asupra unei piulițe compensatoare, prevăzută cu un disc gradat pe circumferință. După terminarea experienței se citește pe discul gradat numărul de diviziuni, față de indicatorul fix, determinîndu-se astfel cantitatea de substanță transferată în timpul experienței. Cunoscînd turația, se calculează numărul de cicluri și masa transferată într-un ciclu — formare și retragere. Numărul ciclurilor dintr-o experiență a fost de 200—800, transferul de masă, pe un ciclu, fiind de ordinul 10^{-2} mm³, iar eroarea de măsurare de ordinul 10^{-4} mm³. În tabela 1 se prezintă rezultatele unei serii de experiențe efectuate în următoarele condiții: perioada unei rotații complete T = 3 s; viteza unghiulară $\omega = 120^\circ\ s^{-1}$; s-a variat cursa pistonului între 0,905 și 0,324 mm, rezultînd o variație a timpului de formare θ_F cuprinsă între 0,317 și 0,556 s; excentricitatea e = 1,5 mm; diametrul tubului de formare d = 2 mm.

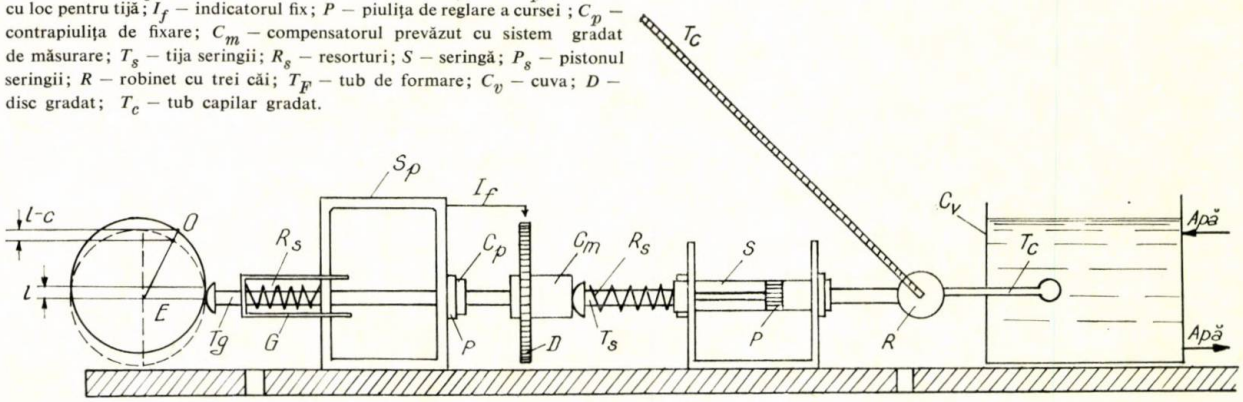
Tabela 1

Cursa pistonului c, mm	$\frac{T}{4}$, s	Timpul de începere * t_i, s	Timpul de formare $\theta_f = \frac{T}{4} - t_i$, s	Cantitatea de substanță transferată pe ciclu n_{AT}, mm³
0,324	0,750	0,433	0,317	0,0178
0,424	0,750	0,380	0,370	0,0233
0,500	0,750	0,350	0,400	0,0274
0,588	0,750	0,308	0,442	0,0342
0,665	0,750	0,282	0,468	0,0402
0,735	0,750	0,256	0,494	0,0480
0,905	0,750	0,194	0,556	0,0490

* Considerînd momentul din figura 1 drept moment inițial, timpul de începere t_i este timpul necesar punctului O pentru a atinge capul tijei T_g; s-a numit timp de începere deoarece după scurgerea sa excentricul începe să acționeze asupra tijei și deci a pistonului. Ca relație de calcul se utilizează $t_i = \frac{1}{\omega}\arcsin\left(1 - \frac{c}{e}\right)$.

Fig. 1. Schema instalației experimentale:

E — excentric; T_g — tija de ghidaj; G — ghidaj-stabilizator; S_p — suport cu loc pentru tijă; I_f — indicatorul fix; P — piulița de reglare a cursei; C_p — contrapiulița de fixare; C_m — compensatorul prevăzut cu sistem gradat de măsurare; T_s — tija seringii; R_s — resorturi; S — seringă; P_s — pistonul seringii; R — robinet cu trei căi; T_F — tub de formare; C_v — cuva; D — disc gradat; T_c — tub capilar gradat.



În figura 2 s-a reprezentat variația cantității globale de substanță transformată pe un ciclu (formarea și retragerea picăturii) în funcție de durata ciclului (dublul perioadei de formare).

Stabilirea ecuațiilor generale

Pentru stabilirea ecuațiilor generale se vor considera îndeplinite condițiile: 1) picăturile sînt perfect sferice (condiție realizabilă datorită densităților apropiate ale anilinei și ale apei);

2) concentrația anilinei în cuva de formare C_e a picăturilor este neglijabilă în raport cu cea de echilibru (apa din cuvă este circulată continuu). Deci diferența de concentrație $\Delta C = C^* - C_e = C^*$. Se va considera că suprafața picăturii crește, ca urmare a adaosului de elemente proaspete, datorită creșterii picăturii.

a. Transferul de masă în timpul formării picăturii

Deoarece vîrsta diferitelor elemente ale suprafeței variază în timpul formării picăturii, intensitatea transferului de masă va fi diferită de la o zonă la alta. Fluxul total de substanță transferată de la picătură va fi suma fluxurilor prin suprafețele de vîrstă cuprinsă într-un interval oarecare de timp. Suprafața fiind o funcție continuă de timp, această sumă se transpune sub forma integrală:

$$N_{(\theta)} = \int_0^{\theta} K(\tau) \cdot \varphi(\tau) \cdot d\tau C^*, \qquad (9)$$

în care:

$K(\tau)$ este coeficientul de transfer prin elementele de suprafață cu vîrsta τ;

$\varphi(\tau)d\tau$ — suprafața care are vîrsta cuprinsă în intervalul τ și $\tau + d\tau$;

$N(\theta)$ — fluxul prin toată picătura, la o vîrstă θ a acesteia.

Pentru utilizarea relației (9) este necesar să se cunoască forma funcției de distribuție a suprafeței $\varphi(\tau)$, cu ajutorul căreia se obține aria cu vîrsta cuprinsă într-un interval de timp. În cazul modelului considerat, suprafața proaspătă apare numai datorită creșterii ariei picăturii. Rezultă că la o vîrstă θ a picăturii există elemente de suprafață cu vîrstele cuprinse între $\tau = 0$ și $\tau = \theta$. Suprafața cu vîrsta cuprinsă între τ și $\tau + d\tau$ este cea care s-a format la timpul $\theta - \tau$ și $\theta - (\tau + d\tau)$. Notînd cu S suprafața picăturii pentru o vîrstă oarecare a acesteia și dezvoltînd funcția S în serie Taylor, în jurul vîrstei $\theta - \tau$, se obține:

$$S(\theta - \tau) - S(\theta - \tau - d\tau) = \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{\theta-\tau} \cdot d\tau = dS \qquad (10)$$

Din definiția funcției de distribuție rezultă că se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{\theta-\tau} \cdot d\tau = \varphi(\tau,\theta) \cdot d\tau, \qquad (11)$$

sau:

$$\varphi(\tau,\theta) = \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{\theta-\tau}, \qquad (12)$$

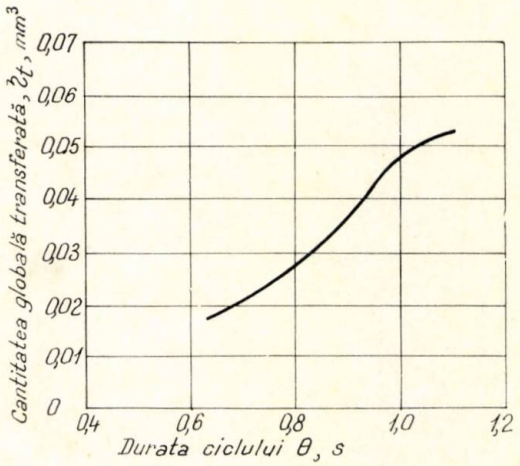


Fig. 2. Variația cantității globale de substanță transferată, în funcție de durata ciclului.

de unde rezultă că funcția de distribuție depinde atît de vîrsta elementelor, cît și de vîrsta picăturii.

Utilizînd rezultatele teoriei penetrației [19] pentru valoarea coeficientului momentan de transfer de masă:

$$K_{(\tau)} = \sqrt{\frac{D}{\pi\tau}} \qquad (13)$$

și înlocuind relația (12) în (9) se obține pentru fluxul de substanță transferată prin picătură, la vîrsta θ, expresia:

$$N(\theta) = \int_{\tau=0}^{\tau=\theta} \sqrt{\frac{D}{\pi\tau}} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{\theta-\tau} \cdot d\tau \cdot C^*. \qquad (14)$$

Notînd cu n_F (θ) masa transferată pînă la vîrsta θ a picăturii, rezultă:

$$n_{F(\theta)} = \int_0^{\theta} N_{(\theta)}\, d\theta = \int_0^{\theta} \left[\int_0^{\theta} \sqrt{\frac{D}{\pi\tau}} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{\theta-\tau} \cdot d\tau \right] d\theta \cdot C^*. \qquad (15)$$

Pentru $\theta = \theta_F$ (timpul de formare) se obține masa transferată în timpul formării picăturii. Relația (15) permite atît calculul cantității de substanță transferată în timpul formării, cît și al valorilor coeficientului momentan de transfer. Acest ultim aspect va face obiectul unui alt articol.

b. Transferul de masă în timpul retragerii picăturii

Spre deosebire de modelul propus de S a w i s t o w s k i [14], care admite că la retragere elementele dispar în ordinea inversă apariției lor, se propune un model care lasă elementelor de suprafață o libertate mai mare, în sensul că probabilitatea de dispariție a celor care au vîrsta cuprinsă într-un interval oarecare nu depinde de vîrsta, ci de numărul lor. În acest sens, variația suprafeței elementelor avînd vîrsta cuprinsă într-un interval τ, $\tau + d\tau$ va fi dată de produsul dintre un factor de dispariție și funcția de distribuție.

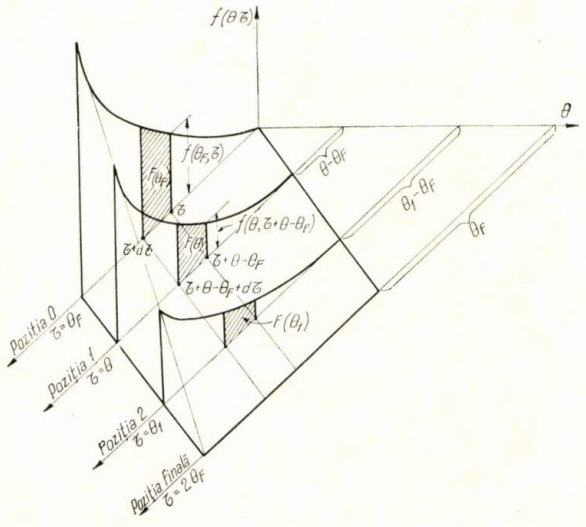


Fig. 3. Variația suprafeței elementelor avînd vîrsta cuprinsă într-un interval $d\tau$ de timp, în funcție de vîrsta picăturii.

Notînd cu $f(\theta,\tau)$ funcția de distribuție a elementelor de vîrstă τ, suprafața cu vîrsta cuprinsă în intervalul τ și $\tau + d\tau$ va fi dată de relația:

$$\delta S = f(\theta, \tau) \cdot d\tau. \tag{16}$$

Conform principiului din modelul propus, se poate scrie:

$$\frac{\partial}{\partial \theta}[f(\theta, \tau)\ d\tau] = -pf(\theta, \tau)\ d\tau. \tag{17}$$

Deoarece $d\tau$ nu depinde de θ relația (17) se poate scrie sub forma:

$$\frac{\partial}{\partial \theta}[f(\theta,\tau)] = -pf(\theta, \tau), \tag{18}$$

p reprezentînd factorul de dispariție a elementelor.

Pentru a obține valoarea factorului p, se ține seama de faptul că prin însumarea tuturor vitezelor de dispariție rezultă viteza globală de variație a suprafeței. Pentru vîrsta θ a picăturii se obține relația:

$$\int_{\theta-\theta_F}^{\theta} \frac{\partial}{\partial \theta}[f(\theta, \tau)]\, d\tau = \frac{dS}{d\theta}, \tag{19}$$

iar expresia (16), integrată pentru aceleași limite*, duce la:

$$\int_{\theta-\theta_F}^{\theta} f(\theta, \tau)\ d\tau = S\ (\theta). \tag{20}$$

Din relațiile (18) și (19), deoarece factorul p nu depinde de vîrstele τ ale suprafețelor, se obține relația:

$$-p \int_{\theta-\theta_F}^{\theta} f(\theta,\tau)\, d\tau = \frac{dS}{d\theta}, \tag{21}$$

care, ținînd seama de (20), devine:

$$-p\, S(\theta) = \frac{dS}{d\theta}, \tag{22}$$

din care rezultă pentru factorul p expresia:

$$-p = \frac{1}{S(\theta)} \cdot \frac{dS}{d\theta}. \tag{23}$$

Revenind la relația (17) rezultă:

$$\frac{\partial}{\partial \theta}[f(\theta,\tau)\, d\tau] = \frac{1}{S(\theta)} \cdot \frac{dS}{d\theta}[f(\theta,\tau)\, d\tau]. \tag{24}$$

Deoarece, conform modelului propus, viteza de dispariție nu depinde de vîrsta elementelor, se poate scrie:

$$F(\theta) = f(\theta,\tau)\ d\tau, \tag{25}$$

astfel încît relația (24) devine:

$$\frac{dF(\theta)}{d\theta} = \frac{1}{S(\theta)} \cdot \frac{dS}{d\theta} \cdot F(\theta) \tag{26}$$

sau:

$$\frac{dF(\theta)}{F(\theta)} = \frac{dS}{S(\theta)}. \tag{27}$$

Integrînd relația (27) între limitele $\theta = \theta_F$ și θ, se obține, în final:

$$F(\theta) = F(\theta_F) \cdot \frac{S(\theta)}{S(\theta_F)}. \tag{28}$$

Conform relațiilor (25), (16) și graficului din figura 3, $F(\theta_F)$ reprezintă suprafața care la sfîrșitul formării avea vîrsta cuprinsă între τ și $\tau + d\tau$, iar $F(\theta)$, valoarea acestei suprafețe la o vîrstă θ a picăturii.

Deoarece în punctul $\theta = \theta_F$ funcția de distribuție pentru retragere este egală cu funcția de distribuție pentru formare, utilizînd relația (11) din modelul pentru formare, se obține:

$$F(\theta_F) = \left(\frac{dS}{d\theta}\right)_{\theta_F-\tau} d\tau, \tag{29}$$

în care $\tau \in (0, \theta_F)$.

Introducînd valoarea $F(\theta_F)$ în relația (28) rezultă:

$$F(\theta) = \left(\frac{dS}{d\theta}\right)_{\theta_F-\tau} \cdot \frac{S(\theta)}{S(\theta_F)} \cdot d\tau \tag{30}$$

Din reprezentarea grafică din figura 3, poziția 1, rezultă că argumentul funcției $f(\theta,\tau)$ este $(\theta + \tau - \theta_F)$ și, în consecință, relația (30) ia forma:

$$f(\theta + \tau - \theta_F) \cdot d\tau = \left(\frac{dS}{d\theta}\right)_{\theta_F-\tau} \cdot \frac{S(\theta)}{S(\theta_F)} \cdot d\tau \tag{31}$$

sau, mai bine:

$$f\ (\theta + \tau - \theta_F) = \left(\frac{dS}{d\theta}\right)_{\theta_F-\tau} \cdot \frac{S(\theta)}{S(\theta_F)}, \tag{32}$$

* La o vîrstă a picăturii $\theta > \theta_F$ (la retragere), suprafața care la $\theta = \theta_F$ avea vîrsta $\tau = 0$, va avea vîrsta $\theta - \theta_F$; aceasta este vîrsta celei mai tinere suprafețe existente pe picătură la vîrsta θ a acesteia. Vîrsta celor mai bătrîne elemente de suprafață va fi chiar vîrsta picăturii. Deci vîrstele suprafețelor picăturii sînt $\tau \in [\theta - \theta_F, \theta]$; între aceste limite s-a făcut integrarea (19) și (20).

relație care reprezintă funcția de distribuție, pe vîrste, a suprafeței în perioada de retragere.

Conform celor stabilite mai sus, relația (9) va lua, pentru retragere, următoarea formă:

$$N(\theta) = C^* \int_{\theta-\theta_F}^{\theta} \sqrt{\frac{D}{\pi(\theta+\tau-\theta_F)}} \cdot \left(\frac{dS}{d\theta}\right)_{\theta_F-\tau} \frac{S(\theta)}{S(\theta_F)} \cdot d\tau \quad (33)$$

Notînd cu $n_R(\theta)$ masa transferată între θ_F și θ se obține:

$$n_R(\theta) = \int_{\theta_F}^{\theta} N(\theta)d\theta = C^* \int_{\theta_F}^{\theta} \left[\int_{\theta-\theta_F}^{\theta} \sqrt{\frac{D}{\pi(\theta+\tau-\theta_F)}} \cdot \left(\frac{dS}{d\theta}\right)_{\theta_F-\tau} \cdot \frac{S(\theta)}{S(\theta_F)} d\tau\right] d\theta. \quad (34)$$

Pentru $\theta = 2\theta_F$ se obține masa transferată în timpul retragerii.

Verificarea modelului

Conform modelului de formare a picăturii, se deduce pentru S expresia:

$$S(\theta) = 74\ [\sin\ \omega(\theta + t_i) - \sin\ \omega\ t_i]^{2/3}. \quad (35)$$

Introducînd expresia $S(\theta)$ în relațiile (11) și (32) se obține funcțiile de distribuție, pentru formare:

$$\varphi(\tau, \theta) = \frac{2}{3}\ 74\ \omega \frac{\cos\omega\ (t_i + \theta - \tau)}{[\sin\ \omega(t_i + \theta - \tau) - \sin\ \omega\ t_i]^{1/3}}. \quad (36)$$

respectiv, pentru retragere:

$$f(\theta + \tau - \theta_F) = \frac{2}{3} 74 \left(\frac{e}{c}\right)^{2/3} \frac{\sin\ \omega\tau}{(\cos\omega\tau - \sin\ \omega\ t_i)^{1/3}} \cdot [\sin\ \omega(\theta + t_i) - \sin\ \omega t_i]^{2/3}\ \omega \quad (37)$$

Introducînd aceste expresii în relațiile (15) și (34) și integrîndu-le grafic, pentru condițiile de lucru: $c = 0{,}665$ mm, $e = 1{,}5$ mm, $\omega = 120°\ s^{-1}$, $t_i = 1/\omega$ arc $\sin\left(1 - \frac{c}{e}\right) = 0{,}282$ s, pentru o durată a ciclului $\theta = 0{,}936$, s, se obține, respectiv:

$$n_F = 26{,}8 \sqrt{D}\ C^* \quad \text{și} \quad n_R = 12{,}8 \sqrt{D}\ C^*. \quad (38)$$

Deoarece modul de lucru permite doar măsurarea globală a masei transferate pe un ciclul, formare-retragere, este necesar ca relațiile (38) să fie scrise sub forma:

$$n_t = n_F + n_R = 39{,}6 \sqrt{D}\ C^*. \quad (39)$$

Din figura 2 rezultă, pentru condițiile în care s-a făcut integrarea grafică (durata ciclului $\theta = 0{,}936$ s), cantitatea globală de substanță transferată:

$$n_t = 0{,}0406\ \text{mm}^3 \quad (40)$$

Înlocuind în relația (39), se obține:

$$0{,}0406 = 39{,}6 \sqrt{D}\ C^*. \quad (41)$$

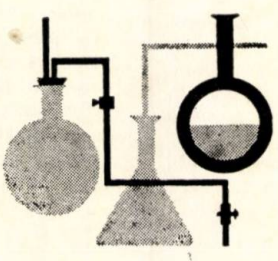
Verificarea modelului s-a făcut prin determinarea valorii coeficientului de difuziune. Pentru condițiile de lucru, concentrația de echilibru a anilinei în apă are valoarea $C^x = 0{,}0352$ mm³/mm³. Înlocuind în relația (41), rezultă pentru coeficientul de difuziune valoarea:

$$D = 8{,}5 \cdot 10^{-6}\ \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1},$$

foarte apropiată de valoarea $D = 8{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm²·s⁻¹, obținută prin calcul cu ajutorul formulei lui Wilke și Chang [20]. Concordanța dintre cele două valori pledează pentru autenticitatea modelului propus.

Bibliografie

1. Whitman, W. G., Lang, L. și Wang, H. W: În: Ind. Eng. Chem. **18**, 1926, p. 363.
2. Sherwood, T. E., Evans, J. E. și Longcor, În: Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., **35**, 1939, p. 597.
3. Licht, W. și Conwai, J. B. În: Ind. Eng. Chem., **42**, 1959, p. 1 181.
4. West, F. R., Robinson, P. A., Morganthaler, A. C., Beck, T. T. și Mc. Gregor, D. K. În: Ind. Eng. Chem., **43**, 1951, p. 234.
5. Coulson, J. M. și Skinner, S. I. În: Chem. Eng. Sci., **1**, 1952, p. 197.
6. Licht, W. și Panssing, W. E. În: Ind. Eng. Chem., **45**, 1953, p. 1 885.
7. Dixon, B. E. și Russell, A. W. În: J. Soc. Chem. Ind, **69**, 1950, p. 284.
8. Groothuis, H. și Kramers, H. În: Chem. Eng. Sci., **4**, 1955, p. 17.
9. Heertjes, P. M., și De Luc, L. M. În: Chem. Eng. Sci., **21**, 1966, p. 755.
10. Hertjes, P. M. și Holwe, W. A. În: Chem. Eng. Sci., **3**, 1954, p. 122.
11. Ilcovic, D. În: Calc. Czech. Chem. Comum., **6**, 1934, p. 498.
12. Mc. Gillary, și Rideal, În: Rech. Trav. Chim., **56**, 1937, p. 1 013.
13. Baird, M. I. H. În: Chem. Eng. Sci. **9**, 1959, p. 267.
14. Sawistowski, H. și Goltz, G. E. În: Trans. Instn. Chem. Eng. **41**, 1963, p. 174.
15. Danckwerts, P. V. În: Ind. Eng. Chem., **43**, 1951, p. 1 460.
16. Gedds, R. L. În: Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. **42**, 1946.
17. Rukenstein, E. În: Chem. Eng. Sci., **23**, 1968, p. 4.
18. Rukenstein, E. În: Chem. Eng. Sci., **19**, 1964, p. 131.
19. Higbie, R. În: Trans. Am. Inst. Chem. Eng., **31**, 1935, p. 365.
20. Wilke, C. R. și Chang, P. În: AIChEJ, **47**, 1955, p. 1 253.



DEZVOLTAREA INDUSTRIEI CHIMICE ÎN R.P. UNGARĂ

Industria chimică maghiară, deşi datează de peste un secol, nu a cunoscut înaintea celui de-al doilea război mondial o dezvoltare satisfăcătoare. Dezvoltată la un nivel de capacităţi de producţie redus şi cu un profil de fabricaţie disproporţionat, industria chimică maghiară a suferit pierderi mari în timpul celui de-al doilea război mondial cînd, peste o treime din numărul instalaţiilor existente au fost distruse, unele ramuri ale acestei industrii dispărînd în întregime. În anii imediat după război s-au depus eforturi deosebite pentru reconstruirea industriei chimice a căror rezultate au permis ca în 1949 să se depăşească volumul producţiei dinaintea războiului. Cu toate acestea, în această perioadă, nu s-au putut elimina disproporţiile dintre subramuri pe care industria chimică maghiară reconstruită le-a moştenit dinaintea războiului.

În ultimul sfert de veac, un aspect ce caracterizează evoluţia industriei chimice maghiare îl constituie ritmul susţinut de dezvoltarea producţiei, volumul acesteia crescînd de peste 14 ori. În comparaţie cu valoarea întregii producţii industriale dinaintea războiului, valoarea producţiei globale a industriei chimice din anul 1970 este de 1,5 ori mai mare.

Investiţiile acordate industriei chimice din R. P. Ungară în ultimii 25 de ani au atins 50 miliarde forinţi, sumă ce reprezintă peste o şesime din investiţiile acordate întregii industrii în aceeaşi perioadă.

În această perioadă, în afara reconstruirii şi extinderii uzinelor existente s-au construit noi platforme industriale, ca: Combinatul chimic de pe Tisa, Combinatul chimic de la Borsod, Uzinele chimice Tisa, întreprinderea dunubiană de petrol şi altele.

Dezvoltarea industriei chimice maghiare poate fi reprezentată şi prin numărul total de salariaţi angajaţi în această ramură. În acest sens, este ilustrativ faptul că numărul total de salariaţi al industriei chimice a crescut de la 23 000 în anul 1938 la 100 000 în anul 1970.

Dacă din punct de vedere cantitativ, evoluţia industriei este reflectată prin creşterea volumului producţiei, din punct de vedere calitativ sînt, de asemenea, de semnalat cîteva realizări importante.

Printre acestea figurează trecerea, începînd din anul 1968, a întregii producţii de îngrăşăminte azotoase pe hidrocarburi, precum şi elaborarea a numeroase procese tehnologice originale în industria de medicamente şi în alte ramuri ale industriei chimice. Aceste progrese au permis, de exemplu, industriei de medicamente să îşi dezvolte producţia, nu numai pentru acoperirea necesarului intern, ci şi pentru export, R. P. Ungară ocupînd, în prezent, locul al şaptelea în ceea ce priveşte exportul mondial de medicamente.

Prin dezvoltările realizate în cadrul industriei chimice maghiare ponderea producţiei acesteia a crescut în cadrul economiei naţionale. Astfel, în timp ce în anul 1949, volumul producţiei chimice nu reprezenta decît 6,8% din volumul întregii producţii industriale, în anul 1970, aceasta a crescut la 11%. Aceeaşi pondere o ocupă industria chimică şi în ceea ce priveşte consumul de energie electrică.

În ceea ce priveşte ponderea industriei chimice maghiare în balanţa de import export al R. P. Ungare, situaţia este următoarea:

— poziţia industriei chimice s-a modificat pe ansamblul acesteia trecînd de la poziţia de ramură importatoare la aceea de ramură exportatoare, exportul de produse chimice al industriei maghiare atingînd, în 1968, 22% din volumul total al producţiei acesteia şi, respectiv, 9% din volumul total de produse de export al întregii ţări.

În prezent, industria chimică maghiară acoperă 3/4 din necesarul de produse chimice al ţării.

Pentru dezvoltarea în perspectivă a industriei chimice din R. P. Ungară, în ultimii ani s-au elaborat numeroase studii care să asigure o dezvoltare complexă şi echilibrată a industriei chimice în următorii 15 ani. În proiectele de dezvoltare preconizate s-a pornit de la următoarele premise:

— să nu se construiască decît uzine care sînt rentabile din punct de vedere economic în condiţiile locale ale ţării;

— să se reducă la minimum construcţia de hale în cadrul noilor instalaţii;

— să nu se construiască decît uzine în care să se asigure valorificarea complexă a materiilor prime şi pentru care produsele auxiliare sînt asigurate;

— să se intensifice gradul de automatizare şi mecanizare al instalaţiilor;

— să se reconstruiască uzinele existente care sînt raţional amplasate şi care funcţionează în condiţii tehnico-economice satisfăcătoare şi să se dezvolte în limite raţionale;

— în cadrul amplasării noilor instalaţii să se asigure fluxuri raţionale de circulaţie ale materiilor prime şi intermediare ţinînd seama de condiţiile specifice de transport şi de manoperă ale ţării.

Pe baza acestor premise s-au elaborat următoarele linii directoare de dezvoltare a industriei chimice maghiare în următorii 15 ani:

— să se pună bazele unei industrii petrochimice care să se dezvolte pe baza materiilor prime locale;

— să se pună bazele unor fabricaţii intensive de materiale plastice, fibre sintetice şi cauciucuri sintetice;

— să se dezvolte producţia de produse chimice necesare agriculturii. În acest sens este necesară dezvoltarea în continuare a producţiei de îngrăşăminte, de antidăunători şi de materiale plastice.

— să se dezvolte industria de medicamente, precum şi cea de produse organice de mic tonaj care asigură, în prezent, prin export un aport important de devize.

Realizarea acestor directive implică un important efort de investiţii urmînd să se construiască trei combinate mari. Dintre acestea, primul de îngrăşăminte complexe, echipat cu o instalaţie de amoniac de 1 000 t/zi se află în curs de construcţie, iar al doilea, un complex petrochimic va produce anual cîteva sute de mii de tone de etilenă şi propilenă. În cadrul complexului petrochimic se preconizează construirea unei uzine de clorură de polivinil, a unei instalaţii de polietilenă, a unei instalaţii de oxid de etilenă, precum şi a unei fabrici de cauciuc sintetic.

Pe linia valorificării produselor de piroliză şi a aromaticelor se prevede realizarea unor instalaţii de fabricare a fibrelor poliacrilonitrilice şi a celor poliesterice.

Pentru realizarea acestor obiective şi a altora nu mai puţin importante care să asigure o dezvoltare armonioasă şi echilibrată a industriei chimice din R. P. Ungară în anii care urmează este necesară colaborarea cu întreprinderi străine care pot oferi licenţe, documentaţii şi utilaje.

În acest sens, în realizările de pînă acum, industria chimică maghiară a colaborat cu organizaţiile specializate din ţările membre CAER, precum şi cu o serie de firme specializate din ţările din Vestul Europei. În acest sens se poate menţiona realizarea unei instalaţii de clorură de polivinil, precum şi o instalaţie de fibre poliamidice de 1 000 t/an.

E. Danciu

ECHILIBRUL LICHID-VAPORI (V)* SISTEMELE BINARE ACETONĂ-ALCOOL ALILIC ŞI PROPENOXID-ALCOOL ALILIC ÎN CONDIŢII IZOBARE

În procesele industriale de separare prin rectificare sînt implicate, în marea majoritate a cazurilor, amestecuri policomponente. Totuşi, în literatura de specialitate continuă să apară lucrări care conţin aproape exclusiv date experimentale pentru sisteme binare. Situaţia se explică prin costul ridicat şi consumul mare de timp necesare unor determinări experimentale exhaustive pe amestecuri policomponente. Din acest motiv tendinţa actuală în acest domeniu rămîne studiul experimental al amestecurilor binare, din care, prin corelarea datelor cu ajutorul diferitelor metode, să se obţină un număr mic de parametri binari. În cadrul metodei de corelare alese, aceşti parametri pot fi apoi folosiţi la precizarea comportării amestecurilor policomponente, formate din componentele sistemelor binare cunoscute [1].

La izomerizarea propenoxidului în fază de vapori pe catalizator conţinînd ortofosfat de litiu se obţin, în condiţii industrializabile, amestecuri în care, pe lîngă propenoxidul neconvertit, apare ca produs principal de reacţie alcoolul alilic, iar ca produşi secundari apar aldehida propionică, acetona, alcoolul *n*- şi *izo*-propilic (ultimul în urme), precum şi produşii de condensare ai compuşilor carbonilici menţionaţi [2—4]. Trei dintre binarele care interesează în separarea unor astfel de amestecuri complexe, şi anume cele rezultate din asocierea succesivă a propenoxidului, a aldehidei propionice şi a acetonei, au fost tratate în lucrarea precedentă [5]. Sistemul acetonă—alcool alilic este util, în special pentru calculul coloanei de rectificare care separă produşii carbonilici de amestecul de alcool alilic, alcool *n*-propilic şi produşii de condensare.

Binarul propenoxid—alcool alilic este interesant pentru eventualitatea descoperirii unui catalizator de izomerizare cu selectivitate extremă. Acest sistem mai prezintă interes şi fiindcă a fost utilizat atît pentru verificarea unor ipoteze de lucru făcute la elaborarea unui model cinetic pentru tranziţiile moleculare dintre cele două faze aflate în condiţii apropiate de cele de echilibru termodinamic [6], cît şi pentru verificarea funcţionării corecte a aparatului şi a instalaţiei în care s-au determinat datele experimentale [7]. În fine, cele două binare care formează obiectul prezentei lucrări împreună cu sistemul propenoxid—acetonă [5] sînt binarele sistemului ternar propenoxid-acetonă-alcool alilic.

* Partea a IV-a s-a publicat în: Rev. de Chim. **21**, nr. 3, 1970, p. 149.

Partea experimentală

a. *Instalaţia utilizată.* Aparatul folosit pentru determinarea datelor experimentale, împreună cu instalaţia din care face parte, a fost descris anterior [7]. În ebuliometrul diferenţial s-a folosit acetona drept componentă de referinţă. Pentru sistemul acetonă-alcool alilic s-au determinat direct diferenţele Δt_1 dintre temperatura de fierbere a amestecului dat (t) şi temperatura de fierbere a componentei mai volatile (t_1), ambele la aceeaşi presiune totală (P_0). La sistemul al doilea, folosirea acetonei a permis împărţirea diferenţei Δt_1 în două porţiuni măsurabile la acelaşi milivoltmetru (compensograf electronic), prin inversarea polarităţii.

b. *Puritatea componentelor.* Cele trei substanţe au fost purificate conform procedeelor descrise anterior [5]. Alcoolul alilic utilizat conţine 0,5% alcool *n*-propilic, neseparabil prin fracţionări repetate deoarece constantele fizice care interesează au valori foarte apropiate. Din acest motiv s-a presupus că prezenţa *n*-propanolului nu alterează sesizabil datele de echilibru. În tabela 1 s-au dat condiţiile de puritate pentru cele trei componente, precum şi unele constante fizice ale *n*-propanolului pentru compararea lor cu cele ale alcoolului alilic. S-au indicat, de asemenea, ecuaţiile pentru calculul presiunilor de vapori (P_i) necesare la calculul coeficienţilor de activitate.

c. *Metodele analitice.* Pentru analiza compoziţiei celor două faze s-a folosit refractometria (refractometrul Abbé), iar pentru controlul purităţii substanţelor utilizate, cromatografia gaz-lichid (cromatograf cu detecţie bazată pe diferenţa de conductivitate termică în condiţiile menţionate anterior [5]). Curbele refractometrice pentru cele două sisteme au fost construite cu datele din tabela 2. Precizia determinărilor analitice este acceptabilă (abateri maxime de $\pm 0{,}004$ şi abateri medii de $\pm 0{,}002$ în termeni de fracţii molare). Diferenţele de temperatură s-au măsurat cu o precizie de $\pm 0{,}05$°C.

Succesiunea operaţiilor necesare la determinarea datelor experimentale a fost indicată într-o lucrare anterioară [7]. Condiţiile optime privind debitul de condensat (V_v) şi supraîncălzirea vaporilor după separarea lor de faza lichidă ($\Delta t_s = t_s - t$) au fost determinate prin încercări prealabile pentru fiecare sistem. În acest scop s-au folosit amestecuri lichide în care fracţia molară a componentei volatile era $x \simeq 0{,}33$. La astfel de valori era de aşteptat ca diferenţa $y - x$ dintre fracţiile molare ale celor două

Tabela 1

CONSTANTELE FIZICE ALE COMPONENTELOR UTILIZATE

Nr.	Componente / Proprietate		Propenoxid obst.	Propenoxid lit.	Acetonă obs.	Acetonă lit.	Alcool alilic obs.	Alcool alilic lit.	*n*-Propanol lit.
1	$(t_i)_{760}$, °C		34,25	34,2 [8]	56,15	56,2 [13]	96,90	96,90 [16]	97,2 [9]
2	$(\Delta_t/\Delta P)_{740-760}$, °C/mmHg		0,035	0,036 [9]*	0,037	0,038 [13]	0,036	0,038 [9]	0,038 [9]
3	n_D^{25}		1,3632	1,363 [10]	1,3560	1,3560 [14]	1,4108	1,4111 [16]	1,3855 [9]
4	$-(\Delta n_D/\Delta t)_{0-30°}$, °C^{-1}		$5,6\cdot10^{-4}$	$5,6\cdot10^{-4}$ [9]*	$5,6\cdot10^{-4}$	$5,0\cdot10^{-4}$ [9]	$4,4\cdot10^{-4}$	$4,1\cdot10^{-4}$ [9]	$3,8\cdot10^{-4}$ [9]
5	ρ^{33}, g/cm^3		0,829	0,829 [8]	0,791	0,7908 [13]	0,852	0,852 [16]	0,8035 [9]
6	$-(\Delta\rho/\Delta t)_{0-30°}$, g/cm^3, °C		$12,2\cdot10^{-4}$	$11,5\cdot10^{-4}$ [9]*	—	$11,1\cdot10^{-4}$ [9]	$9,47\cdot10^{-4}$	$8,7\cdot10^{-4}$ [9]	$7,9\cdot10^{-4}$[9]
7	Impurităţi, % mol		<0,1	—	<0,1	—	0,5 (*n*-PrOH)	—	—
8	Grad ebuliometric		III	[11]	IV	[11]	III	[11]	—
9	lg $P_i = f(t)$**, (P_i, mm Hg)	*a*	7,484 (30—50°) / 7,323 (50—100°) [12]		7,1481 [15]		32,6258 [16]		—
		b	1 415 (30—50°) / 1 363 (50—100°) [12]		1221,4 [15]		3451,8 [16]		
		c	273,15*** [12]		230 [15]		273,15 [16]		
		d	0		0		7,94975 [16]		

* Valori pentru eterul etilic
** Ecuaţia pentru presiunea de vapori: $\lg P_i = a - b/(t+c) - d\lg(t+c)$
*** Ecuaţia s-a calculat din valori tabelate în literatura de specialitate citată

faze să fie maximă, astfel încît şi precizia verificărilor să fie maximă. Valorile optime ale acestor parametri de control sînt indicate în tabelele 3 şi 4. Deoarece rapoartele $(\Delta t/\Delta P)_{760}$ sînt aproximativ egale pentru cele trei componente, diferenţele Δt_1 măsurate nu necesită corecţii şi rămîn neschimbate la variaţii ale presiunii P_0 de ± 20 mm Hg în jurul presiunii atmosferice [7]. De asemenea, nici compoziţia vaporilor

Tabela 2

VARIAŢIA INDICELUI DE REFRACŢIE (n_D^{25}) CU FRACŢIA MOLARĂ (x)

Sistemul *				
Ac — AA			PO — AA	
Nr. crt.	x_{Ac}	n_D^{25}	x_{PO}	n_D^{25}
1	0,000	1,4108	0,000	1,4108
2	0,087	1,4067	0,092	1,4067
3	0,169	1,4023	0,186	1,4023
4	0,262	1,3973	0,278	1,3981
5	0,360	1,3921	0,367	1,3940
6	0,433	1,3879	0,446	1,3902
7	0,523	1,3830	0,538	1,3860
8	0,612	1,3780	0,628	1,3814
9	0,704	1,3725	0,712	1,3773
10	0,805	1,3670	0,803	1,3730
11	0,899	1,3618	0,900	1,3681
12	1,000	1,3560	1,000	1,3632

* S-au folosit prescurtările: Ac = acetonă, PO = propenoxid, AA = alcool alilic.

(y) proveniţi dintr-o compoziţie a lichidului dată (x) nu variază sensibil în acest interval de presiune. Pentru verificare s-au făcut măsurători la presiuni sensibil diferite de cele la care s-au determinat majoritatea datelor.

Corelarea datelor experimentale

Datele primare x, y şi Δt_1 au fost corelate prin metode algebrice şi verificate prin intermediul coeficienţilor de activitate după cum urmează:

a. Dependenţa dintre concentraţiile celor două faze aflate într-o stare foarte apropiată de echilibrul termodinamic, se poate exprima satisfăcător printr-o relaţie directă, cu două constante:

$$Y = X\frac{a_{11}X + 1}{a_{22} + X}, \qquad (1)$$

în care X şi Y sînt rapoartele molare ale componentei mai volatile în faza lichidă şi, respectiv, în faza de vapori. Ecuaţii care pot fi aduse la forma (1) au mai fost folosite pentru corelarea curbelor de echilibru ale amestecurilor binare [17, 18], fără a li se fi dat însă un suport teoretic. Relaţia (1) poate fi dedusă, ca un caz particular, pornind de la un model cinetic de reprezentare a tranziţiilor moleculare între faza lichidă şi faza de vapori [6]. Pentru cele două sisteme analizate în prezenta lucrare, constantele a_{11} şi a_{22} au fost evaluate grafic prin reprezentarea datelor

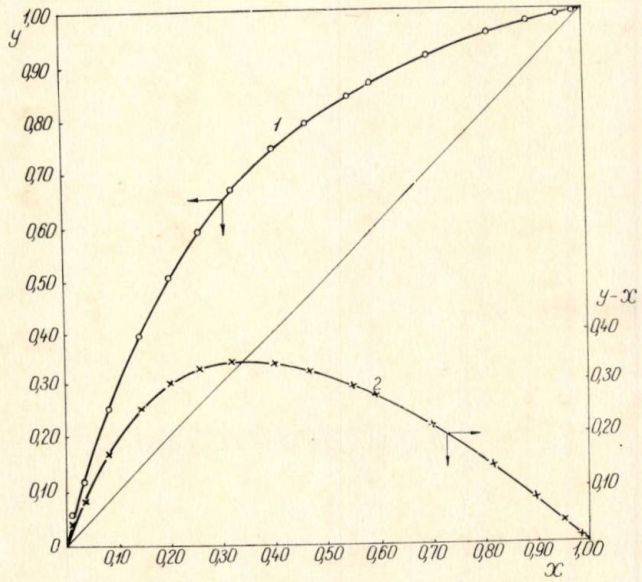


Fig. 1. Diagrama de echilibru la sistemul acetonă-alcool alilic ($P_0 = 753 \pm 3$ mm Hg):
o — date experimentale pentru dependența $y\ (x)$ — curba *1*;
× — date experimentale pentru dependența $(y - x)\ (x)$ — curba *2*.

experimentale cu ajutorul ambelor forme liniarizate ale ecuației (1):

$$\frac{X}{Y}(Y-1) = a_{11}\frac{X^2}{Y} - a_{22}, \qquad (1\ a)$$

$$\frac{Y-1}{X} = a_{11} - a_{22}\frac{Y}{X^2}. \qquad (1\ b)$$

Diagrama obținută la sistemul acetonă — alcool alilic a fost arătată anterior [7]. Pentru sistemul propenoxid-alcool alilic s-a procedat analog, folosind numai datele experimentale din regiunea $0{,}1 < X < 0{,}5$. De fapt, în ambele cazuri, la trasarea dreptelor s-a acordat o pondere mai mare punctelor aflate în regiunea mediană a concentrațiilor, deoarece, mai ales în cazul sistemelor cu volatilități relative mari, folosirea rapoartelor molare implică o exagerare a erorilor experimentale la concentrații extreme. Cu valorile obținute pentru cele două perechi de constante s-au trasat curbele de echilibru $y\ (x)$ și $(y - x)(x)$, în diagramele din figurile 1 și 2 folosindu-se pentru concentrații fracțiile molare (sau de masă, deoarece compușii studiați sînt izomeri). Pentru comparație s-au figurat și majoritatea punctelor determinate experimental pe întreg domeniul de concentrații.

b. Dependența $t\ (x)$ s-a exprimat prin intermediul relațiilor [19]:

$$X_1 = A_1\,\theta_2^B;\ X_1 > 1 \qquad (2\ a)$$

$$X_2 = A_2\,\theta_1^B;\ X_2 > 1, \qquad (2\ b)$$

în care:

$$X_1 = 1/X_2 = x/(1-x)$$

$$\theta_1 = 1/\theta_2 = \Delta t_1/\Delta t_2$$

$$\Delta t_1 = t - t_1;\ \Delta t_2 = t_2 - t.$$

$A_1 = 1/A_2$ și B sînt constante empirice, care s-au evaluat pentru fiecare sistem studiat prin reprezentarea datelor în diagramele logaritmice din figurile 3 și 4.

Se menționează cu această ocazie că o relație de forma (2), în care însă exponentul $B = 1$, poate fi obținută și din ecuația propusă de Ausländer pentru curba de fierbere a „amestecurilor perfecte" sau a „amestecurilor fără interacțiuni moleculare" [20]. Din figura 3 se constată că înclinația dreptelor $lg\ X_i\ (lg\ \theta_j)$ este de 45° și, deci, $B = 1$. Sistemul propenoxid-alcool alilic admite, de asemenea, o singură ecuație $X_i\ (\theta_j)$ ($A_1 = 0{,}302$, $B = 1{,}00$), însă concordanța datelor calculate cu cele experimentale este mai slabă (abaterile sînt puțin mai mari decît erorile analitice — tabela 5). O concordanță mai bună se obține cu constantele citite din figura 4:

pentru $X_1 > 0{,}4$; $A_1 = 0{,}309$; $B = 1{,}06$ (dreapta 1);

pentru $X_1 < 0{,}4$; $A_1 = 0{,}316$; $B = 0{,}95$ (dreapta 2).

Această situație se datorește probabil diferenței mari dintre temperaturile de fierbere ale celor două componente.

c. Pornind de la valorile Δt_1 măsurate direct (componenta de referință din ebuliometrul diferențial fiind componenta ușor volatilă) sau indirect, prin intermediul diferențelor față de temperatura de fierbere a componentei de referință (acetona) (t_r), s-au calculat valori x_c cu ecuațiile (2 *a*) și (2 *b*), definite pentru fiecare sistem. Cu valorile x_c obținute s-au calculat valorile y_c corespunzătoare prin intermediul ecuației (1). Valorile Δt_1, x_c și y_c au servit apoi la trasarea curbei de fierbere $\Delta t_1\ (x_c)$ și curbei de condensare $\Delta t_1\ (y_c)$ din diagrama de fierbere a fiecărui sistem studiat (fig. 5 și 6).

Faptul că punctele experimentale sînt situate practic pe curbele calculate justifică folosirea metodelor de corelare adoptate. În plus, s-au figurat pe aceste diagrame și punctele experimentale obținute la presiuni P_0 sensibil diferite de cele la care s-au determinat majoritatea datelor. Astfel, la sistemul acetonă-

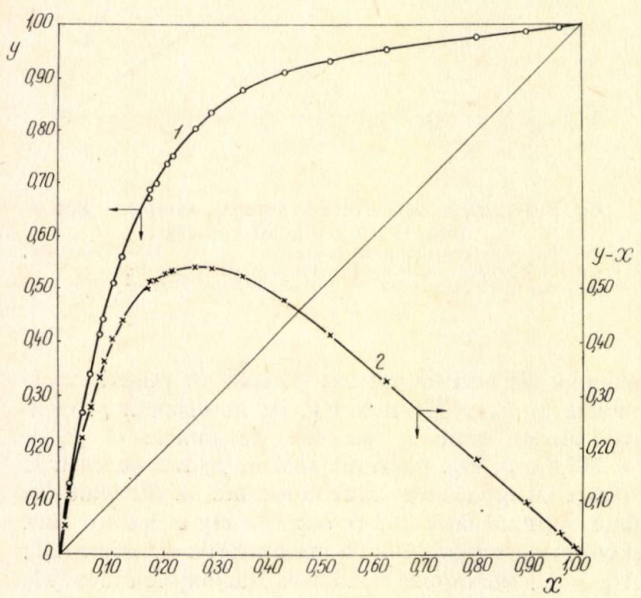


Fig. 2. Diagrama de echilibru la sistemul propenoxid-alcool alilic ($P_0 = 757 \pm 5$ mm Hg):
o — date experimentale pentru dependența $y\ (x)$ — curba *1*;
× — date experimentale pentru dependența $(y - x)\ (x)$ — curba *2*.

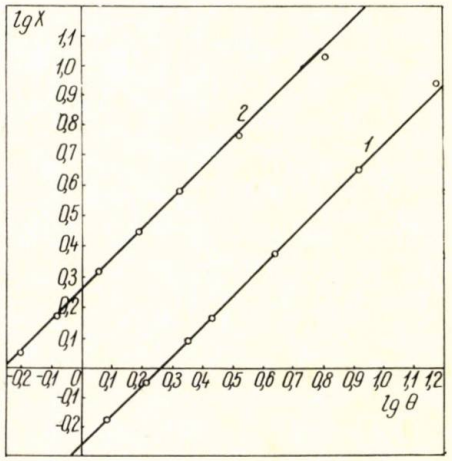


Fig. 3. Liniarizarea curbei de fierbere la sistemul acetonă — alcool alilic:

o — date experimentale ($P_0 = 753 \pm 3$ mm Hg);
1 — dreapta lg $X_1 = \lg A_1 + B \lg \theta_2$ $A_1 = 1/A_2 = 0{,}550$;
2 — dreapta lg $X_2 = \lg A_2 + B \lg \theta_1$ $B = 1{,}00$.

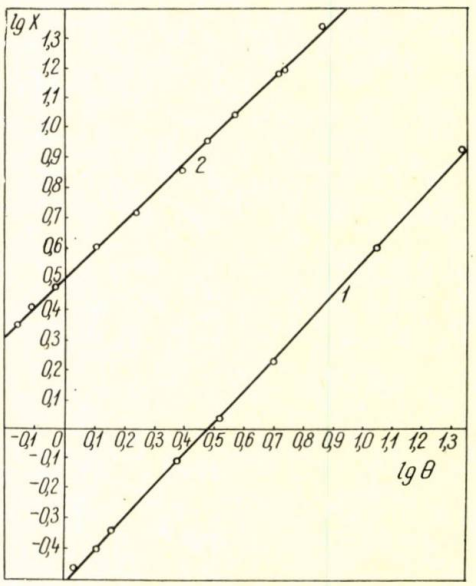


Fig. 4. Liniarizarea curbei de fierbere la sistemul propenoxid — alcool alilic:

o — date experimentale ($P_0 = 757 \pm 5$ mm Hg);
1 — dreapta lg $X_1 = \lg A_1 + B \lg \theta_2$, $A_1 = 1/A_2 = 0{,}309$, $B = 1{,}06$ în domeniul $X_1 > 0{,}4$; 2 — dreapta lg $X_2 = \lg A_2 + B \lg \theta_1$; $A_2 = 1/A_1 = 3{,}16$, $B = 0{,}95$ în domeniul $X_1 < 0{,}4$.

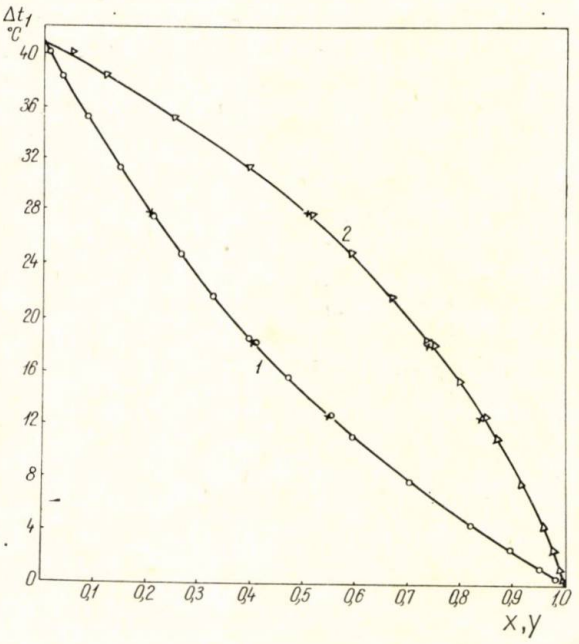


Fig. 5. Diagrama de fierbere la sistemul acetonă — alcool alilic ($P_0 = 760 \pm 20$ mm Hg):

o—Δ — date experimentale determinate la $P_0 = 755 \pm 3$ mm Hg;
× — date experimentale determinate la $P_0 = 776$ mm Hg;
1 — curba de fierbere Δt_1 (x_c); 2 — curba vaporilor Δt_2 (y_c).

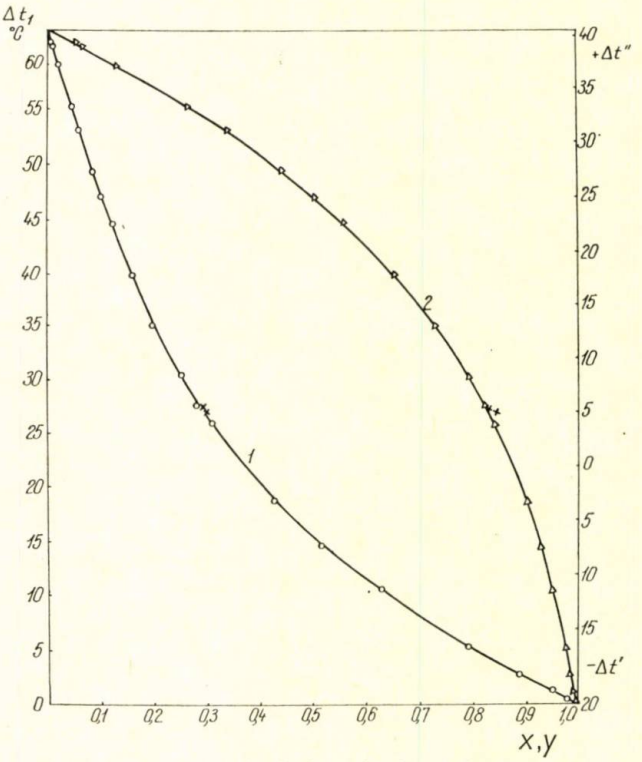


Fig. 6. Diagrama de fierbere la sistemul propenoxid — alcool alilic ($P_0 = 760 \pm 20$ mm Hg):

o — Δ — date experimentale determinate la $P_0 = 757 \pm 5$ mm Hg,
× — determinări la 742,6 mm Hg; *1* — curba de fierbere Δt_1 (x_c);
2 — curba vaporilor Δt_1 (y_c); $\Delta t_1 = \Delta t' + t_r - t_1$ la $t < t_r$; ($\Delta t' < 0$);
$\Delta t_1 = \Delta t'' + t_r - t_1$ la $t > t_r$; ($\Delta t'' > 0$); t_r — temperatura de fierbere a acetonei la presiunea P_0.

alcool alilic s-au figurat trei perechi de puncte determinate la $P_0 = 776$ mm Hg, iar la sistemul propenoxid-alcool alilic o pereche de puncte la $P_0 = 742{,}6$ mm Hg. Aşezarea acestor puncte pe curbele trasate cu ecuaţii ale căror constante au provenit din date obţinute între 752 şi 762 mm Hg constituie încă o confirmare a faptului că măsurătorile experimentale Δt_1, x şi y nu variază sensibil la fluctuaţiile diurne ale presiunii atmosferice.

d. Cu o parte dintre măsurătorile experimentale primare şi cu valorile calculate prin intermediul ecuaţiilor (1) şi (2) s-a verificat consistenţa datelor de echilibru. S-au calculat în acest scop coeficienţii de activitate γ_i şi $\gamma_{i,c}$, la presiunea $P_0 = 760$ mm Hg. Presiunile de vapori ale componentelor pure, P_i, au

Tabela 3

DATE DE ECHILIBRU LICHID-VAPORI PENTRU SISTEMUL ACETONĂ (1)-ALCOOL ALILIC (2)

Nr.	Date experimentale *a)*			*b)*	*c)*	*d)*	$(t)_{760}$, °C	P_1 [15], mm Hg	P_2 [16], mm Hg	γ_1	γ_2	*e)* γ_{1c}	*e)* γ_{2c}
	Δt_1 °C	x	y	α_{12}	x_c	y_c							
1	40,75	0,000	0,000	—	0,000	0,000	96,90	2 581	760,0	—	1,000	—	1,000
2	38,33	0,037	0,119	3,516	0,034	0,117	94,48	2 420	695,5	1,010	1,000	1,091	0,998
3	35,05	0,086	0,250	3,542	0,082	0,241	91,20	2 216	611,5	0,998	1,018	1,008	1,028
4	31,23	0,147	0,395	3,789	0,144	0,386	87,38	1 994	530,4	1,024	1,016	1,020	1,011
5	27,58	0,209	0,512	3,971	0,211	0,512	83,73	1 799	459,1	1,035	1,021	1,025	1,023
6	24,66	0,263	0,591	4,063	0,264	0,590	80,81	1 654	407,9	1,033	1,034	1,028	1,036
7	21,65	0,326	0,668	4,160	0,327	0,668	77,80	1 513	360,0	1,029	1,040	1,026	1,041
8	18,40	0,399	0,737	4,221	0,401	0,740	74,55	1 373	313,8	1,022	1,060	1,020	1,050
9	15,59	0,472	0,792	4,259	0,470	0,793	71,74	1 261	277,8	1,011	1,078	1,016	1,068
10	12,61	0,551	0,844	4,409	0,551	0,845	68,76	1 148	243,4	1,014	1,085	1,014	1,078
11	11,03	0,595	0,869	4,516	0,597	0,869	67,18	1 092	226,8	1,016	1,084	1,011	1,089
12	7,63	0,704	0,915	4,526	0,705	0,916	63,78	978,6	194,0	1,009	1,125	1,009	1,113
13	4,41	0,819	0,958	5,041	0,819	0,955	60,56	880,0	166,4	1,010	1,060	1,007	1,135
14	1,18	0,953	0,990	4,881	0,949	0,989	57,33	789,2	142,4	1,000	1,135	1,003	1,151
15	0,00	1,000	1,000	—	1,000	1,000	56,15	758,1	134,8	1,002	—	1,002	—

a) condiţii: $P_o = 755 \pm 3$ mm Hg; $V_v = 1{,}15 \pm 0{,}1$ cm³/min; $\Delta t_s = 1{,}0 \pm 0{,}5$°C;

b) $\alpha_{12} = y_1\, x_2/y_2\, x_1$; *c)* calculat din $X_c = 0{,}55\ \theta_2$, $X_c = x_c/(1 - x_c)$, $\theta_2 = (t_2 - t)/(t - t_1)$;

d) calculat din $Y_c = (4{,}75\ X_c + 1)/[(0{,}312/X_c) + 1]$, $Y_c = y_c/(1 - y_c)$; *e)* calculaţi cu x_c şi y_c.

Tabela 4

DATE DE ECHILIBRU LICHID-VAPORI LA SISTEMUL PROPENOXID (1) – ALCOOL ALILIC (2)

Nr.	Date experimentale *a)*			*b)*	*c)*	d)	$(t)_{760}$, °C	P_1[12], mm Hg	P_2[16], mm Hg	γ_1	γ_2	*e)* $\gamma_{1,c}$	*e)* $\gamma_{2,c}$
	Δt_1,°C	x	y	α_{12}	x_c	y_c							
1	62,65	0,000	0,000	—	0,000	0,000	96,90	4 362	760,2	—	1,000	—	1,000
2	59,15	0,019	0,131	7,79	0,021	0,126	93,40	4 023	667,5	1,302	1,009	1,133	1,017
3	55,05	0,044	0,266	7,87	0,046	0,270	89,30	3 652	572,6	1,258	1,019	1,223	1,015
4	47,00	0,100	0,505	9,18	0,100	0,506	81,25	3 000	415,0	1,279	1,007	1,282	1,006
5	39,80	0,162	0,655	9,82	0,157	0,658	74,05	2 496	307,4	1,250	0,988	1,276	1,003
6	34,95	0,200	0,734	11,04	0,202	0,737	69,20	2 196	248,3	1,270	1,018	1,263	1,008
7	30,20	0,253	0,798	11,66	0,253	0,798	64,45	1 930	200,0	1,242	1,027	1,242	1,027
8	25,75	0,311	0,844	11,99	0,311	0,847	60,00	1 705	162,4	1,210	1,060	1,215	1,038
9	18,70	0,432	0,908	12,98	0,432	0,908	52,95	1 391	115,0	1,148	1,070	1,148	1,070
10	14,50	0,521	0,931	12,41	0,521	0,935	48,75	1 227	92,73	1,107	1,181	1,112	1,112
11	10,45	0,628	0,954	12,29	0,628	0,959	44,70	1 077	74,77	1,072	1,257	1,078	1,120
12	5,20	0,798	0,980	12,40	0,798	0,983	39,45	906,6	56,10	1,029	1,341	1,033	1,140
13	2,80	0,892	0,990	11,99	0,888	0,991	37,05	836,4	48,95	1,008	1,438	1,013	1,246
14	1,20	0,956	0,995	9,16	0,953	0,996	35,45	792,1	44,54	0,999	1,939	1,002	1,450
15	0,00	1,000	1,000	—	1,000	1,000	34,25	760,2	41,71	1,000	—	1,000	—

a) condiţii: $P_o = 757 \pm 5$ mm Hg; $V_v = 1{,}30 \pm 0{,}05$ cm³/min; $\Delta t_s = 1{,}5 \pm 0{,}5$°C; *b)* $\alpha_{12} = y_1\, x_2/y_2\, x_1$;

c) calculat cu $X_c = 0{,}316\ \theta_2^{0,95}$, $X_c = x_c/(1 - x_c)$, $\theta_2 = (t_2 - t)/(t - t_1)$ la $x < 0{,}31$ şi cu $X_c = 0{,}309\ \theta_2^{1,06}$ la $x > 0{,}31$; *d)* calculat din $Y_c = (14{,}67\ X_c + 1)/[(0{,}174/X_c) + 1]$, $Y_c = y_c/(1 - y_c)$; *e)* calculaţi cu x_c şi y_c.

fost calculate cu ecuaţiile indicate în tabela 1. Temperaturile la care s-au calculat P_i au provenit din diferenţele Δt_1 măsurate şi temperaturile de fierbere la 760 mm Hg, t_1, ale componentelor mai volatile din cele două sisteme studiate. Rezultatele obţinute sînt indicate în tabelele 3 şi 4.

Din tabela 3 se constată că pentru sistemul acetonă—alcool alilic variaţia coeficienţilor de activitate indică abateri pozitive relativ mici de la legea lui Raoult. Fluctuaţiile valorilor coeficienţilor de activitate se micşorează sensibil dacă se folosesc în calculul lor valori x_c şi y_c calculate cu ecuaţiile de corelare adoptate. Neregularităţile mai mari în variaţia coeficientului γ_1 (sau $\gamma_{1,c}$) cu compoziţia ar putea să provină nu numai din erori experimentale, ci şi din imprecizia ecuaţiei $P_1 = f(t)$ folosită, în special la valori t apropiate de t_2. Ecuaţii din surse mai recente dau, la astfel de temperaturi, valori P_i fie mai mari [21], fie sensibil mai mici [1] decît cele rezultate din ecuaţia folosită [15]. Deoarece abaterea de la comportarea ideală este mică (în marea lor majoritate coeficienţii $\gamma_i < 1{,}1$), aplicarea unor criterii de consistenţă

Tabela 5

REZULTATELE CORELĂRII DATELOR EXPERIMENTALE LA BINARELE SISTEMULUI TERNAR PO – Ac – AA, PRIN METODE ALGEBRICE. VALORI MEDII, ABATERI MEDII ŞI MAXIME

Componente*		a_{11}	a_{22}	$\bar{\varepsilon}_y$	$(\varepsilon_y)_{max}$	A_1	B	$\bar{\varepsilon}_x$	$(\varepsilon_x)_{max}$	Δ_x
1	2									
PO	Ac	2,033	0,492	±0,002	±0,006	0,708	1,00	±0,003	±0,008	$0<x<1$
Ac	AA	4,75	0,312	±0,002	±0,009	0,550	1,00	±0,002	±0,004	$0<x<1$
PO	AA	14,67	0,174	±0,003	±0,005	0,316	1,06	±0,002	±0,005	$0<x<0,31$
						0,302	1,00	±0,005	±0,015	$0<x<1$
						0,309	0,95	±0,002	±0,005	$0,31<x<1$

* PO – propenoxid; Ac – acetonă; AA – alcool alilic.

ar duce la concluzii care s-ar baza doar pe erori experimentale întîmplătoare şi pe precizia calculului. În special testele de arie, ponderate în raport cu domeniile diluţiilor mari în care sînt de aşteptat şi erori experimentale şi de calcul mari, nu sînt operante în asemenea cazuri.

O situaţie mai clară se prezintă în cazul sistemului propenoxid—alcool alilic (tabela 4), în care variaţia coeficienţilor de activitate indică abateri pozitive evidente de la comportarea ideală. Variaţiile $\gamma_i(x)$ sînt relativ continue, în special atunci cînd în calculul coeficienţilor de activitate se utilizează valorile x_c şi y_c. Deoarece nu se cunosc date în legătură cu căldura de amestecare, s-a folosit criteriul empiric propus de Herington [22, 23] pentru testarea datelor experimentale la sisteme binare în condiţii izobare. Conform acestei metode de integrare, a cărei actualitate se păstrează încă [24], se însumează algebric aria de sub curba $\lg(\gamma_1/\gamma_2) = f(x)$:

$$\int_0^1 \lg(\gamma_1/\gamma_2)\,dx = I \qquad (3)$$

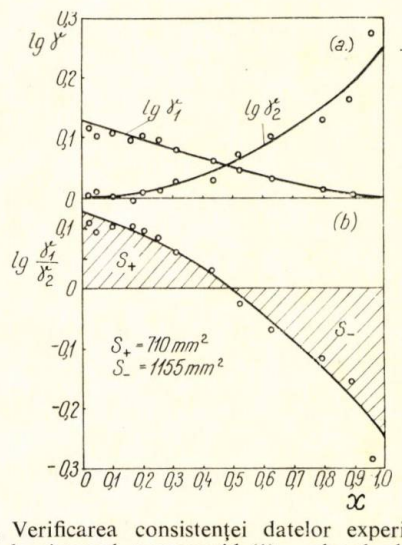


Fig. 7. Verificarea consistenţei datelor experimentale la sistemul propenoxid (1) — alcool alilic (2): (*a*) – dependenţa $\lg \gamma_i = f(x)$; (*b*) – dependenţa $\lg(\gamma_1/\gamma_2) = f(x)$.

şi se calculează diferenţa procentuală dată de:

$$D = 100\,\frac{|I|}{\Sigma}, \qquad (4)$$

în care Σ reprezintă aria totală dintre curbă şi abscisă, fără a se ţine seama de semn. Se calculează apoi un raport J definit de:

$$J = 150\,\frac{\Delta T_{max.}}{T_{min.}}, \qquad (5)$$

unde $\Delta T_{max.}$ este diferenţa dintre temperaturile de fierbere maximă şi minimă ale sistemului la presiunea dată (P_0), iar T_{min} este temperatura de fierbere minimă, în grade absolute, a sistemului analizat.

Herington a dovedit termodinamic, pe baza tratării unui mare număr de date binare izobare, că dacă pentru un sistem dat se respectă condiţia $D < J$, măsurătorile experimentale sînt consistente.

În figura 7 este indicată aplicarea acestui „test de arie" pentru datele experimentale directe obţinute la sistemul propenoxid-alcool alilic.
Deoarece pentru acest sistem: $|I| = (S_+ - S_-)$, $\Sigma = S_+ + S_-$, $\Delta T_{max.} = 62{,}65°C$, $T_{min.} = 307{,}4°K$, $D = 23{,}9$, iar $J = 30{,}6$, rezultă că determinările efectuate sînt consistente ($D/J = 0{,}78$).

Dificultăţile întîmpinate la determinarea experimentală a echilibrelor lichid-vapori pentru sisteme cu volatilităţi relative ridicate sînt unanim recunoscute. Dar tocmai un astfel de sistem este indicat pentru punerea în evidenţă a eventualelor efecte pe care condiţiile experimentale le pot avea asupra datelor de echilibru. Din acest motiv sistemul propenoxid—alcool alilic a fost utilizat atît la determinarea influenţei pe care o are intensitatea evaporării asupra datelor măsurate în aparate cu circulaţie dublă [6], cît şi la stabilirea condiţiilor optime de funcţionare a aparatului şi a instalaţiei folosite [7]. O testare atentă a datelor acestui sistem era deci necesară.

Rezultatele corelării datelor experimentale la cele două sisteme studiate prin metodele algebrice propuse sînt rezumate în tabela 5.

Se constată o bună concordanţă între valorile calculate şi datele experimentale.

Notaţii

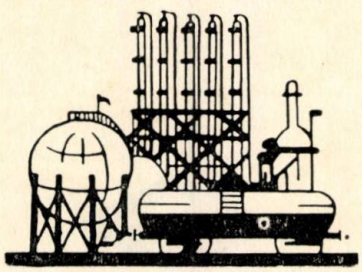
A_1, A_2, B — constante în ecuaţiile (2);
a, b, c, d — constante în ecuaţiile de presiuni de vapori (tabela 1);
a_{11}, a_{22} — constante în ecuaţia (1);
D — diferenţă procentuală definită de relaţia (4);
I — valoarea integralei definită de ecuaţia (3);
J — raport definit de relaţia (5);
n_D — indice de refracţie;
P_o — presiunea totală din sistem, mm Hg;
P_i — presiunea de vapori a componentei i, mm Hg;
S_+, S_- — suprafeţele ariilor din figura 7, mm²;
T — temperatură absolută, °K;
t — temperatura de echilibru, la presiunea P_0, °C;
V_v — debit volumetric de vapori condensaţi, cm³/min;
X — raport molar al componentei uşoare în faza lichidă;
x — fracţia molară a componentei uşoare în faza lichidă;
Y — raport molar al componentei uşoare în faza vapori;
y — fracţia molară a componentei uşoare în faza vapori;
γ_i — coeficient de activitate al componentei i;
Δ — diferenţe, interval de valabilitate;
ε — abateri ale valorilor calculate faţă de cele experimentale;
θ_i — raport al diferenţelor de temperatură ($\theta_1 = \Delta t_1/\Delta t_2$);
ρ — masă specifică, g/cm³;
Σ — suma valorilor absolute ale ariilor din figura 7.

Indici

1, 2, i, j — componente
c — valori calculate
o — mărimi independente de compoziţie
r — componentă de referinţă
s — supraîncălzire
v — vapori
min. — valori minime
max. — valori maxime

Bibliografie

1. Holmes, M. J., van Winkle, M. În: Ind. Eng. Chem., **62**, nr. 1, 1970, p. 21.
2. Denton, W. I. Brev. S.U.A. 2986585, 30 mai 1961 (v. brev. S.U.A. 3090816, 21 mai 1963; brev. S.U.A. 3092668, iun. 1963).
3. Thizy, A., Degeorges, M. E. şi Charles, E. Brev. franc. 1271563, 27 iul. 1960, (v. Ad. brev. franc. 70905, 7 ian. 1963; brev. S.U.A. 3274121, 20 sept. 1966).
4. Neniţescu, C. D., Danciu, E. şi Tănase, F. Brev. R.S.R. 46626, 10 mart. 1967 (v. brev. belg. 685910, 24 febr. 1967; brev. ital. 775694, 16 mart. 1967; brev. franc. 1496221, 27 sept. 1967).
5. Danciu, E. În: Rev. de chim. (Bucureşti), **21**, nr. 3, 1970, p. 149.
6. Danciu, E. În: St. cerc. chim., Acad. R.S.R., **16**, nr. 7, 1968, p. 489.
7. Danciu, E. În: St. cerc. chim., Acad. R.S.R., **16**, nr. 12, 1968, p. 957.
8. * * * Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie. Ed. III, Bd. 14. Urban, München, 1963, p. 395.
9. Joffe, B. V. Refractometrie pentru chimişti. Ed. tehnică, Bucureşti 1968, p. 185–186.
10. Kirk, R. E. şi Othmer, D. F. Encyclopedie of Chemical Technology. Intersc. Encycl. Inc. New York, **5**, 1950, p. 922.
11. Swietoslawski, W. Ebuliometrie. În: Lucrări practice de chimie fizică. Ed. tehnică, Bucureşti 1958.
12. Jordan, T. E. Vapor Pressures of Organic Compounds. Intersc. publ. New York, 1954.
13. Dreisbach, R. R. şi Martin, R. A. În: Ind. Eng. Chem., **41**, 1949, p. 2 875.
14. Timmermans, J. Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds. II, Ed. I. Elsevier Publ. Co., Amsterdam, Londra, 1965, p. 271.
15. Hála, E., Pick, J., Fried, V. şi Vilim, O. Vapour-Liquid Equilibrium. Ed. II, Pergamon Press, Oxford, 1967.
16. Kirk, R. E. şi Othmer, D. F. Encyclopedia of Chemical Technology. Intern. Encyclopedia Inc., New York **1**, 1947, p. 584.
17. Spinner, I. H., Lu B. C.–Y. şi Graydon, W. F. În: Ind. Eng. Chem., **48**, 1956, p. 147.
18. Hála, E. În: Coll. Czechosl. Chem. Commun., **22**, 1957, p. 1 727.
19. Danciu, E. În: St. cerc. chim., Academia R.S.R., **16**, nr. 8, 1968, p. 585; International Chem. Engineering **9**, 1969, p. 426.
20. Ausländer, G. În: Brit. Chem. Eng. **9**, 1964, p. 610.
21. Bekárek, V. şi Hála, E. În: Coll. Czechosl. Chem. Commun., **33**, 1968, p. 2 598.
22. Heringtон, E. F. G. În: Nature (Londra), **160**, 1947, p. 610.
23. Heringtон, E. F. G. În: J. Inst. Petrol., **37**, 1951, p. 457.
24. Ellis, S. R. M. În: Chem. Engineer, nr. 230, 1969, p. 289.



PREVENIREA ŞI COMBATEREA INCENDIILOR — UN ATRIBUT IMPORTANT AL REGULAMENTELOR DE FABRICAŢIE

De mai mulţi ani, specialiştii din institutele de proiectări şi unităţile industriale, elaborează regulamente de fabricaţie pentru tot felul de produse, stabilindu-se riguros toate fazele tehnologice şi transformările fizico-chimice prin care trebuie să treacă materiile prime şi auxiliare, pînă să devină un anumit produs finit. Astăzi este de neconceput elaborarea unui produs, fără a avea un regulament de fabricaţie bine pus la punct, ca rezultat al aplicării în practică a cercetării ştiinţifice, capacităţii creatoare şi experienţei factorilor de răspundere din unităţile industriale.

Organele p.c.i. urmărind cu ocazia controalelor modul în care aceste regulamente sînt concepute de către organele tehnice ale unor unităţi din subordinea Ministerului Industriei Chimice, au constatat că pe lîngă elementele şi detaliile tehnice strict necesare desfăşurării corecte a procesului de producţie, la Uzina de fibre şi îngrăşăminte chimice — Săvineşti, Uzina de medicamente — Bucureşti, Grupul industrial petrochimic — Borzeşti, Combinatul de fibre artificiale — Brăila şi altele, regulamentele de fabricaţie nu conţineau suficiente date cu privire la comportarea la foc a materiilor prime, auxiliare, produse finite, intermediare şi secundare, precum şi a deşeurilor de fabricaţie.

Unele din incendiile produse la fabrica „Terapia" Cluj, Uzina „Policolor" Bucureşti, C.F.A. — Brăila etc., s-au datorat şi faptului că regulamentele de fabricaţie ale unor produse, nu au avertizat într-o măsură corespunzătoare personalul asupra pericolului de incendiu existent pe parcursul procesului tehnologic, lipsind totodată şi măsurile de prevenire şi stingere operativă a eventualelor incendii. Modul superficial în care s-au tratat aceste probleme au dus la slăbirea atenţiei personalului antrenat în procesul tehnologic, lărgindu-se astfel sfera de acţiune a neglijenţei, cauza multor incendii şi accidente, soldate cu victime omeneşti şi însemnate pagube materiale.

Prin acest material, ne propunem să venim în sprijinul specialiştilor, cu unele indicaţii asupra modului în care aceştia vor trebui să cuprindă noţiunile de prevenire şi stingere a incendiilor în unele capitole ale regulamentelor de fabricaţie.

Este cunoscut faptul că într-un regulament de fabricaţie, indiferent de produsul pentru care acesta este întocmit, vom găsi noţiuni referitoare la caracteristicile produsului finit, caracteristicile materiilor prime, materialelor auxiliare şi deşeurilor, fazele şi descrierea detaliată a procesului tehnologic, date referitoare la utilaje şi instalaţii, normele regimului de fabricaţie şi controlul acesteia, indicii de consum, instrucţiuni obligatorii de lucru şi reguli de bază pentru tehnica securităţii şi prevenirea incendiilor şi multe altele. Noţiunile de prevenire şi stingere a incendiilor îşi găsesc locul îndeosebi în capitolele referitoare la caracteristicile produsului finit, a materiilor prime, materialelor auxiliare, deşeurilor şi produselor secundare. În aceste capitole pe lîngă enumerarea altor proprietăţi fizico-chimice, specialiştii vor trebui să stabilească şi să menţioneze dacă produsul, materia primă, deşeul etc., este sau nu inflamabil, combustibil sau toxic; la ce temperatură se topeşte, fierbe sau se aprinde; ce gaze toxice dezvoltă în timpul arderii şi mijloacele de protecţie individuale cele mai eficace; dacă pot exploda şi în ce condiţii, arătîndu-se limita minimă şi maximă admisă ; cu ce substanţe în contact se dă naştere la reacţii periculoase (căldură, explozii, infectare); agentul stingător cel mai eficace şi cantitatea de agent ce se va folosi pentru stingerea unei unităţi de volum sau suprafaţă; condiţiile speciale de mînuire, transport şi depozitare.

În capitolul despre caracteristicile utilajelor şi instalaţiilor, vor trebui făcute referiri asupra tipului de instalaţie electrică (normală, etanşe la praf, s-au antiexplozivă) necesară a se folosi şi posibilităţile de formare şi colectare a sarcinilor electrostatice; detalii asupra instalaţiei de răcire; presiunea şi temperatura de lucru şi aparatele de măsură, control şi siguranţă necesare a fi montate; instalaţiile automate pentru semnalizarea şi stingerea locală a incendiilor; pericolul de avarii şi modul de prevenire şi înlăturare a acestora.

La descrierea detaliată a fazelor procesului tehnologic, problemelor prevenirii şi stingerii incendiilor trebuie să li se acorde, de asemenea, o mare atenţie. În acest capitol se vor preciza, în ce fază materia primă sau produsele intermediare îşi pierd sau devin substanţe combustibile, inflamabile, explozibile sau toxice, de asemenea, condiţiile de transport de la un utilaj la altul, regulile de depozitare a intermediarilor şi deşeurilor.

În capitolul cu regulile de bază pentru tehnica securităţii şi prevenirea incendiilor, se vor descrie amănunţit condiţiile obligatorii de respectat pentru conducerea fabricaţiei, astfel încît să se excludă orice posibilitate de accidentări şi incendii, precum şi măsurile ce se iau pentru localizarea şi lichidarea eventualelor avarii sau incendii.

Prevenirea şi stingerea incendiilor va fi tratată defalcat: în prima parte se vor înscrie pericolul, cauzele şi măsurile de prevenire pe fazele procesului tehnologic, apoi în partea a doua, modul de acţiune la fiecare loc periculos, pentru localizarea şi lichidarea de către personalul aflat la locul de muncă respectiv a eventualelor incendii.

Partea din acest capitol legată de prevenirea şi stingerea incendiilor, va trebui să fie rezultatul activităţii comisiei tehnice pentru prevenirea şi stingerea incendiilor şi formaţiei de pompieri din fiecare unitate industrială, folosindu-se în acest scop literatura de specialitate şi, îndeosebi, instrucţiunile de prevenire a incendiilor pe ramura de producţie, elaborate de ministerul respectiv.

Acest capitol va constitui materialul de bază, din care se vor extrage sarcinile specifice fiecărui loc de muncă, ce urmează a fi afişate, prelucrate, însuşite şi respectate cu stricteţe, de toţi acei ce au tangenţă cu procesul de producţie. În acest fel, noţiunile de prevenire şi stingere a incendiilor vor contribui la ridicarea nivelului de cunoştinţe în acest domeniu, la sporirea atenţiei şi creşterii preocupării personalului, pentru ca din fluxul de fabricaţie să se elimine toate cauzele care pot provoca incendii.

Iată pe scurt cîteva din aspectele cărora specialiştii din institute, combinate, fabrici şi uzine, trebuie să le dea o cît mai bună rezolvare în regulamentele de fabricaţie, astfel ca problemele de prevenire şi stingere a incendiilor să fie cît mai strîns legate de rezultatele producţiei materiale.

Laurenţia Cristescu şi C. Simionescu

INFLUENŢA CALITĂŢII ACIDULUI FOSFORIC ÎN PROCESUL DE OBŢINERE A SUPERFOSFATULUI CONCENTRAT

Tendinţa mondială de utilizare a îngrăşămintelor concentrate a dus la studierea şi în ţara noastră a posibilităţii înlocuirii unor capacităţi de producţie a superfosfatului simplu cu superfosfat concentrat.

Conţinutul ridicat în substanţă activă, 45—48% P_2O_5 asimilabil, de 2,5 ori mai mare decît cel al superfosfatului simplu, precum şi avantajele aduse de reducerea volumului de cheltuieli referitoare la transportul, staţiile de depozitare etc. fac ca superfosfatul concentrat să ocupe un loc de seamă în rîndul îngrăşămintelor cu eficienţă economică ridicată, sortimente prevăzute pentru perioada 1970—1975 în Directivele Congresului al X-lea al P.C.R.

După unele aprecieri făcute de specialişti [1], cheltuielile rezultate la operaţiile de ambalaj, transport, depozitare şi aplicare scad proporţional cu mărirea concentraţiei.

Nivelul producţiei superfosfatului concentrat în lume a suferit fluctuaţii în funcţie de diferiţi factori economici, ca: concentraţia şi preţul fosfaţilor naturali, tehnologiile avansate de producere a acidului fosforic etc., care-l puneau în concurenţă cu superfosfatul simplu.

Utilizarea superfosfatului concentrat ca înlocuitor al superfosfatului simplu a devenit mai atrăgătoare în urma măririi consumului de îngrăşăminte, datorită reducerii cheltuielilor de utilizare.

Creşterea producţiei de superfosfat concentrat poate fi ilustrată prin următoarele date statistice [2]:

Tabela 1

Felul îngrăşămîntului	1960	1965	1970
P_2O_5 cantitate totală, mii t	2 721	2 918	4 000
Superfosfat simplu, %	47	38	23
Superfosfat concentrat, %	36	40	44
Fosfaţi de amoniu, %	10	17	24
Altele, %	4	1	1

Cel mai mare producător de superfosfat concentrat din lume este S.U.A., unde în ultimii ani 2/3 din producţia de îngrăşăminte cu fosfor a revenit superfosfatului concentrat şi amofosului, producţia de superfosfat simplu începînd să scadă.

În Europa, ţările producătoare de superfosfat concentrat sînt: U.R.S.S., Polonia, Iugoslavia, Anglia, Olanda, Belgia şi Franţa.

Cu toate că preţul de cost al superfosfatului concentrat este mai mare decît al celui simplu, superfosfatul concentrat la locul de aplicare este mai rentabil, costul unităţii de substanţă nutritivă din el fiind jumătate din costul superfosfatului simplu.

Superfosfatul concentrat se produce în prezent după două tehnologii:

a. folosirea acidului fosforic concentrat, similară cu producerea superfosfatului simplu, avînd ca faze de fabricaţie — malaxare, coacere şi maturizare;

b. folosirea acidului fosforic de concentraţie medie, oarecum similară cu aceea de producere a fosfaţilor de amoniu, avînd ca faze principale: descompunerea rocii, îngroşarea pulpei prin adaos de produs finit, granularea, uscarea, sortarea granulometrică, concasarea părţii grobe şi reintroducerea ei în circuit împreună cu partea fină.

S-au efectuat lucrări de laborator, pilot şi verificări în instalaţie industrială, studiindu-se posibilitatea producerii superfosfatului concentrat în instalaţiile existente de superfosfat simplu, de tipul Standaert-Moritz.

Materia primă, în cazul fabricării superfosfatului concentrat după procedeul „solid", o constituie acidul fosforic concentrat şi roca fosfatică.

Acidul fosforic rezultat de la faza a II-a de concentrare, care se foloseşte la atacul rocii fosfatice pentru obţinerea superfosfatului concentrat, poate fi utilizat aşa cum rezultă de la concentrare sau după o depozitare prealabilă, în vederea depunerii substanţelor insolubile existente în acesta.

În scopul determinării influenţei suspensiilor conţinute de acidul fosforic asupra gradului de descompunere a rocii fosfatice, în procesul de obţinere a superfosfatului concentrat, s-au efectuat în laborator lucrări experimentale în care s-au folosit ca materii prime: acidul fosforic provenit din instalaţia industrială, aşa cum rezultă de la concentrare (AS_1) şi după separarea suspensiilor (AD_1), şi roca fosfatică de Israel.

Curba granulometrică a rocii fosfatice de Israel este redată în figura 1.

Din lucrările efectuate anterior a rezultat că pentru atacul rocii fosfatice de Israel, rocă foarte reactivă, este necesară o concentraţie mai scăzută, şi anume 48—49% P_2O_5 liber, pentru a menţine pulpa în stare fluidă un timp mai îndelungat 30—40 s, corespunzător fazei de malaxare. Ca urmare, din cei doi acizi AD_1 şi AS_1 prin diluare s-au obţinut acizii AD_2 şi AS_2 cu caracteristicile chimice prezentate.

Acizii fără suspensie s-au obţinut din acidul concentrat după un timp de depozitare de 5—7 zile.

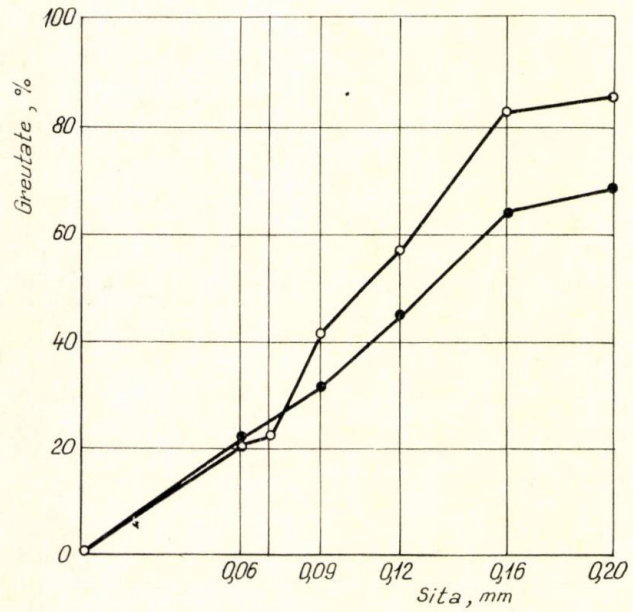


Fig. 1. Curbele granulometrice ale rocii fosfatice de Israel:
o—Roca I_1; ●—Roca I_2.

În tabela 2 se prezintă analiza chimică a acidului fosforic: și a rocii fosfatice de Israel.

Tabela 2

ANALIZA CHIMICĂ A MATERIILOR PRIME

Componenți, %	Acid fosforic					Fosforit Israel I_1
	AD_1	AD_2	AS_1	AS_2	AI	
P_2O_5 total	55,48	51,2	53,47	50,7	51,09	33,28
P_2O_5 vol.	52,30	48,5	51,20	48,5	48,4	—
F	0,5	0,4	0,89	0,8	1,57	4,10
SO_4	3,47	—	5,47	—	2,65	—
H_2SO_4	3,40	2,8	3,40	2,95	4,71	—
Fe_2O_3	0,55	—	0,55	—	—	0,70
Al_2O_3	0,55	—	0,56	—	—	0,40
Grad de neutralizare, Z	5,70	5,25	4,25	4,35	5,26	—
SiO_2						1,52
CO_2						6,50
PC_{900}°						7,32
Greutate specifică						2,578

Substanțele insolubile separate din acizii AS_1 și AS_2 au fost în cantitate de 4,26%, respectiv de 3,83% în greutate.

Compoziția chimică a reziduului a fost următoarea:

P_2O_5 total, %	1,84
P_2O_5 asimilabil, %	1,75
P_2O_5 solubil în apă, %	0,20
SO_4, %	36,30
CaO, %	20,89
Fe_2O_3, %	0,27
Al_2O_3, %	0,28
F, %	21,60
SiO_2, %	8,84
Na_2O, %	7,60
K_2O, %	2,55

Cantitatea de substanțe insolubile separate în timpul depozitării crește o dată cu concentrația acidului fosforic în P_2O_5, ca urmare a reducerii solubilității sulfatului de calciu și a fluorosilicaților alcalini. Reziduul separat în timpul depozitării are practic aceeași compoziție, indiferent de concentrația în P_2O_5 a acidului, variind doar cantitatea de precipitat.

Analiza chimică a reziduului arată că acesta este format în cea mai mare parte din sulfat de calciu (51,5%), fluorosilicat de sodiu și de potasiu (37,5%) și, în cantitate mai mică, din fosfați de fier aluminiu și de silice.

Urmărindu-se depunerea precipitatului în timpul depozitării s-a stabilit că cea mai mare cantitate din insolubile se depune în primele trei zile și că practic după șapte zile nu mai au loc depuneri.

Cantitatea de acid fosforic necesară preparării superfosfatului concentrat s-a calculat pe baza reacțiilor:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 7H_3PO_4 + 5H_2O \rightarrow 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + HF \quad (1)$$

$$CaCO_3(CaO) + 2H_3PO_4 + H_2O \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CO_2 \quad (2)$$

Norma stoichiometrică este dată de relația:

$$N = \frac{CaO_{rocă} \cdot 142}{56} - P_2O_5 \text{ rocă},$$

în care:

$CaO_{rocă}$ este conținutul de CaO în roca fosfatică, %;

$P_2O_{5rocă}$ — conținutul de P_2O_5 total din rocă.

Ținînd seama de conținutul de P_2O_5 liber în cei patru acizi cu care s-a lucrat, norma stoichiometrică pentru fiecare acid, calculată după formula de mai sus, va fi:

$$\text{gr. } P_2O_5 \text{ liber în acid/100 g rocă} = \frac{54,3 \cdot 142}{56} - 33,28 = 104,72 \text{ g};$$

pentru acidul AS_1 = 104,72/51,2 = 205,0 g acid;
pentru acidul AD_1 = 104,72/52,3 = 200,0 g acid;
pentru acidul AS_2 = 104,72/48,5 = 216,0 g acid;
pentru acidul AD_2 = 104, 72/48,5 = 216,0 g acid.

Încercările de laborator au urmărit, pe lîngă variația gradului de descompunere a rocii fosfatice de Israel în funcție de conținutul de suspensii în acidul fosforic, și influența rației de acid, a concentrației și a temperaturii acidului asupra valorii gradului de descompunere (K).

Prima serie de încercări s-a efectuat în următoarele condiții:

roca fosfatică	granulația 1 (I_1)	
acid fosforic	cu suspensie (AS_1)	decantat (AD_1)
norma de acid	stoichiometric	stoichiometric
	0,95 st.	0,95 st.
temperatura H_3PO_4,°C	25	25
temperatura de coacere, °C	60	60
timp de coacere, h	1	1

Compoziția chimică a produsului finit după o zi, trei și zece zile de maturizare se dă în tabela 3.

Variația gradului de descompunere K este redată în figura 2.

Din datele tabelei 3 și ale diagramei 2 se observă că se obțin grade de descompunere mai mari în cazul atacului cu acid fosforic cu suspensii la norma stoichiometrică. Acestea sînt, pentru acidul cu suspensii și decantat, de 94,9, respectiv, de 87,4%. Această diferență este dată, pe de o parte, de valoarea gradului de neutralizare Z a celor doi acizi (4,25, respectiv 5,70), iar, pe de altă parte, de timpul di-

Tabela 3

COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI VARIAȚIA GRADULUI DE DESCOMPUNERE A ROCII FOSFATICE, ÎN FUNCȚIE DE NATURA ACIDULUI FOSFORIC ȘI DE NORMA DE ACID

Condiții de lucru					Analiza chimică a produsului finit, %							
% P_2O_5 liber / % P_2O_5 total în H_3PO_4	temperatura acidului, °C	norma de acid	timp de maturizare, zile		P_2O_5 total	P_2O_5 asimilabil	P_2O_5 s.a.	P_2O_5 liber	H_2O	randament asimilabil	randament solubil apă	grad de descompunere, K
52,3/55,48	25	st.	AD_1	1	50,58	48,02	47,79	12,55	8,99	95,0	94,5	78,2
				3	51,6	49,5	48,8	10,8	7,39	96,0	94,6	82,4
				10	51,3	49,8	49,5	10,1	7,48	97,0	96,5	87,4
51,2/53,47	25	st.	AS_1	1	48,4	46,45	45,65	11,65	8,79	96,0	94,5	83,1
				3	48,81	47,17	46,84	10,5	8,15	96,7	95,8	86,2
				10	49,48	48,9	47,85	8,9	7,9	98,8	96,8	94,9
52,3/55,48	25	0,95	AD_1	1	50,63	47,75	47,0	11,7	8,14	94,5	93,0	76,4
				3	51,4	48,7	48,4	10,0	6,91	95,0	94,4	78,1
				10	51,5	49,7	49,4	8,75	6,9	96,6	95,8	86,22
51,2/53,47	25	0,95	AS_1	1	47,8	44,8	44,6	13,3	9,53	93,7	93,4	74,4
				3	48,4	46,2	45,8	10,9	8,53	95,5	94,8	81,4
				10	48,8	47,48	46,7	8,3	7,46	97,4	95,7	89,0

ferit de menținere a pulpei în stare fluidă, deci de omogenizarea acesteia.

În cazul rației de acid de 0,95 stoichiometric, valorile gradelor de descompunere rămîn mai mari pentru acidul cu suspensii, dar inferioare celor de la norma stoichiometrică.

Ca rezultat al încercărilor efectuate se poate trage concluzia că suspensiile conținute în acidul fosforic nu au influență negativă asupra descompunerii rocii fosfatice, ci favorizează maturizarea superfosfatului.

Influența concentrației acidului fosforic asupra gradului de descompunere a rocii fosfatice s-a stabilit pe baza probelor efectuate, în comparație cu cele anterioare, în următoarele condiții:

roca fosfatică	granulația 1 (I_1)	
acid fosforic	cu suspensie (AS_2)	decantat (AD_2)
concentrația ($\%P_2O_5$ liber)	48,5	48,5
norma de acid	stoichiometric 0,95 st.	stoichiometric 0,95 st.
temperatura H_3PO_4, °C	25	50
temperatura de coacere, °C	60	80
timp de coacere, h	1	1

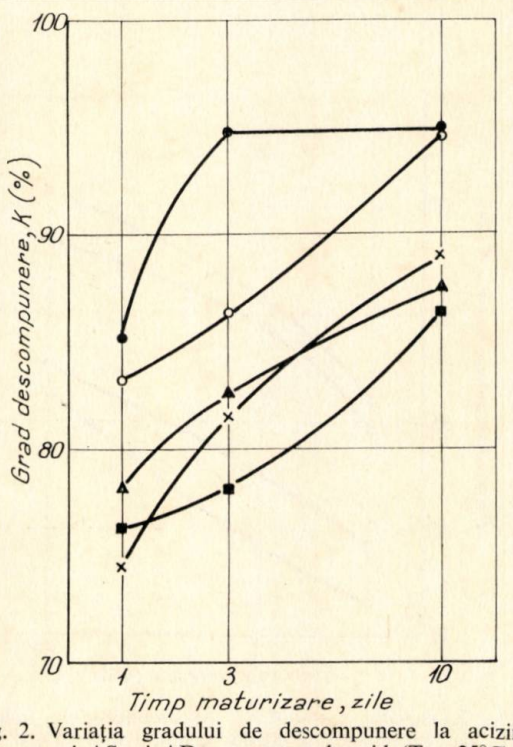


Fig. 2. Variația gradului de descompunere la acizii concentrați AS_1 și AD_1 cu norma de acid (T = 25°C):
● – AS_1, R = 1,05 st; o – AS_1, R = st; x – AS_1, R = 0,95 st.; Δ – AD_1, R = st; ■ – AD_1, R = 0,95 st.

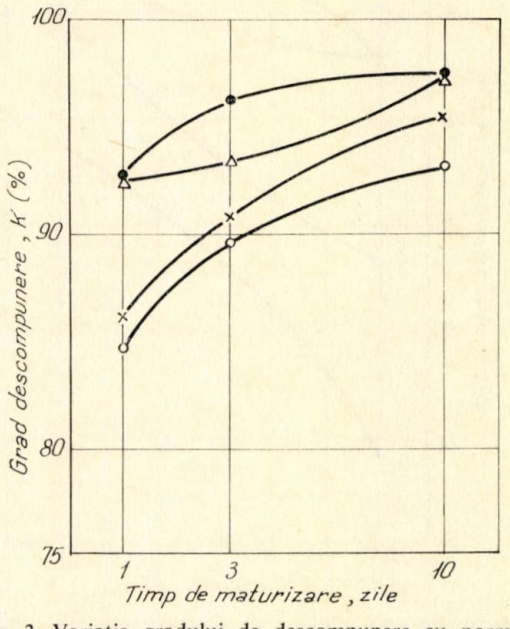


Fig. 3. Variația gradului de descompunere cu norma de acid la acidul fosforic mai diluat (t = 25°C):
● – AS_2, R = st; Δ – AS_2, R = 0,95 st; x – AD_2, R = st.; o – AD_2, R = 0,95 st.

Tabela 4

COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI VARIAȚIA GRADULUI DE DESCOMPUNERE A ROCII FOSFATICE LA ATACUL CU ACID FOSFORIC, ÎN FUNCȚIE DE NORMA DE ACID

Condiții de lucru					Analiza chimică a produsului finit, %							
$\frac{\%P_2O_5 \text{ liber}}{\%P_2O_5 \text{ total}}$ în H_3PO_4	temperatura acidului, °C	norma de acid		timp de maturizare, zile	P_2O_5 total	P_2O_5 asimilabil	P_2O_5 s.a.	P_2O_5 liber	H_2O	randament asimilabil	randament solubil în apă	grad de descompunere, K
48,5/51,2	25	st.	AD_2	1	48,25	46,75	46,20	9,7	12,4	97,0	96,0	86,2
				3	48,75	47,75	47,10	8,6	12,2	98,0	96,75	90,87
				10	49,25	48,75	48,10	6,92	11,2	99,0	97,8	95,5
48,5/50,7	25	st.	AS_2	1	46,86	46,03	45,40	8,81	11,5	98,5	97,0	92,5
				3	47,30	46,89	46,12	8,31	11,12	99,3	97,8	96,32
				10	47,33	47,06	46,07	7,51	10,66	99,5	97,6	97,60
48,5/51,2	25	0,95	AD_2	1	48,00	46,25	45,75	8,35	12,10	96,4	95,3	84,6
				3	48,60	47,40	46,73	7,26	11,75	97,5	96,0	89,65
				10	49,30	48,50	47,90	6,31	10,30	98,4	97,3	93,2
48,5/50,7	25	0,95	AS_2	1	47,18	46,30	45,03	8,30	10,43	98,15	95,5	92,84
				3	47,5	46,75	45,77	7,86	9,92	98,50	96,4	93,54
				10	47,40	47,11	46,48	6,50	9,12	99,5	98,2	97,5

Compoziția chimică a produsului finit după o zi, trei și zece zile de maturizare se dă în tabela 4, iar variația gradului de descompunere K este dată în figura 3.

Comparînd gradele de descompunere ale produsului obținut din acidul fosforic cu suspensii și decantat, se constată că și la concentrații mai mici acestea au valori mai mari pentru acidul fosforic cu suspensie. Astfel, la rația stoichiometrică, precum și la cea de 0,95 stoichiometrică, pentru acidul cu suspensie aceste valori sînt de 97,6, respectiv de 97,5, practic egale, în timp ce pentru acidul decantat valorile sînt de 95,5 și, respectiv, de 93,2.

Pentru compararea valorilor pe care le ia gradul de descompunere a rocii cînd se lucrează, pe de o parte, cu acidul cu suspensie și, pe de altă parte, cu acidul decantat, de concentrații și de rații diferite, s-au întocmit tabelele 5 și 6 și diagramele 4 și 5.

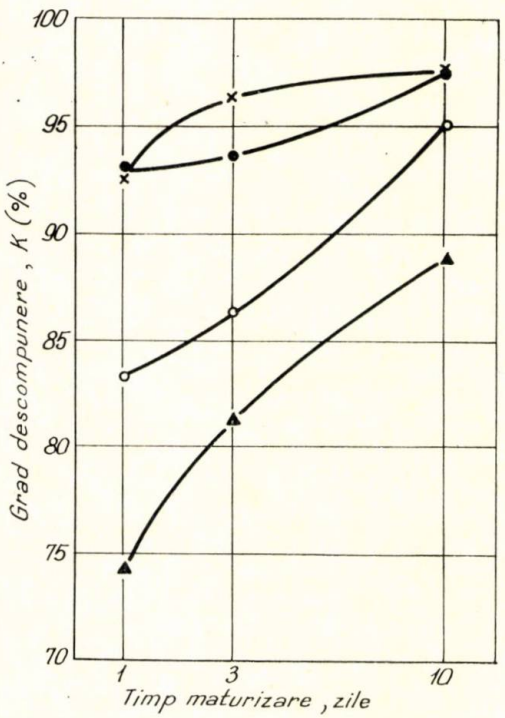


Fig. 4. Variația gradului de descompunere în funcție de concentrația și norma de acid (t = 25°C):
o – AS_1, R = st; × – AS_2, R = st; ▲ – AS_1, R = 0,95 st; ● – AS_2, R = 0,95 st

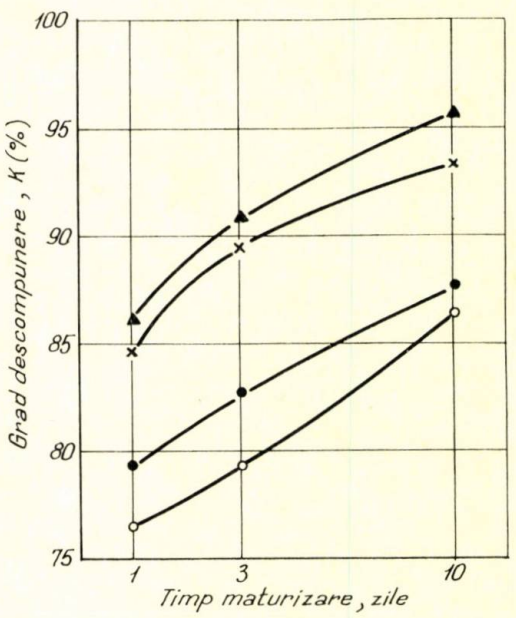


Fig. 5. Variația gradului de descompunere în funcție de concentrația și norma acidului (t = 25°C):
● – AD_1, R = st; o – AD_1, R = 0,95 st; Δ – AD_2, R = st; × – AD_2, R = 0,95 st.

Tabela 5

COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI VARIAȚIA GRADULUI DE DESCOMPUNERE A ROCII FOSFATICE ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA ACIDULUI ȘI DE RAȚIA DE ACID FOSFORIC

Condiții de lucru					Analiza chimică a pordusului finit, %							
$\frac{\%P_2O_5 \text{ liber}}{\%P_2O_5 \text{ total în } H_3PO_4}$	temperatura acid., °C	norma de acid		timp de maturizare, zile	P_2O_5 total	P_2O_5 asimilabil	P_2O_5 s.a.	P_2O_5 liber	H_2O	randament asimilabil	randament, s.a.	grad de descompunere, K
52,3/55,48	25	st.	AS_1	1	48,40	46,45	45,65	11,65	8,79	96,0	94,5	83,10
				3	48,81	47,17	46,84	10,5	8,15	96,7	95,8	86,2
				10	49,48	48,90	47,85	8,9	7,9	98,8	96,8	94,9
48,5/50,70	25	st.	AS_2	1	46,86	46,03	45,40	8,81	11,5	98,5	97,0	92,5
				3	47,30	46,89	46,12	8,31	11,1	99,3	97,8	96,32
				10	47,33	47,06	46,09	7,51	10,66	99,5	99,5	97,6
52,3/55,48	25	0,95	AS_1	1	47,8	44,8	44,66	13,33	9,53	93,7	93,4	74,4
				3	48,4	46,2	45,8	10,99	8,53	95,5	94,8	81,4
				10	48,8	47,48	46,89	8,28	7,46	97,4	95,7	89,0
48,5/50,7	25	0,95	AS_2	1	47,18	46,3	45,03	8,3	10,43	98,15	95,5	92,82
				3	47,5	46,75	45,76	7,86	9,92	98,5	96,4	93,54
				10	47,40	47,11	46,48	6,5	9,12	99,5	98,2	97,5

Tabela 6

COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI VARIAȚIA GRADULUI DE DESCOMPUNERE A ROCII FOSFATICE, ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIE ȘI DE NORMA DE ACID

Condiții de lucru					Analiza chimică a produsului finit, %							
$\frac{\%P_2O_5 \text{ liber}}{\%P_2O_5 \text{ total în } H_3PO_4}$	temperatura acidului, °C	norma de acid		timp de maturizare, zile	P_2O_5 total	P_2O_5 asimilabil	P_2O_5 s.a.	P_2O_5 liber	H_2O	randament asimilabil	randament s.a	grad de descompunere, K
52,3/55,48	25	st.	AD_1	1	50,58	48,02	47,79	12,55	8,99	95,0	94,5	78,2
				3	51,60	49,50	48,80	10,81	7,38	96,0	94,6	82,4
				10	51,3	49,8	49,5	10,1	7,48	97,0	96,5	87,4
52,3/55,48	25	0,95	AD_1	1	50,63	47,75	47,0	11,7	8,14	94,5	93,0	76,4
				3	51,4	48,7	48,4	10,0	6,91	95,0	94,4	78,1
				10	51,5	49,7	49,4	8,75	6,97	96,0	95,8	86,2
48,5/51,2	25	st.	AD_2	1	48,25	46,75	46,2	9,7	12,4	97,0	96,0	86,2
				3	48,75	47,75	47,10	8,6	12,2	98,0	96,75	90,87
				10	49,25	48,75	48,1	6,92	11,2	99,0	97,8	95,5
48,5/51,2	25	0,95	AD_2	1	48,0	46,25	45,75	8,35	12,1	96,4	95,3	84,6
				3	48,6	47,4	46,73	7,26	11,75	97,5	96,0	89,65
				10	49,3	48,5	47,9	6,31	10,3	98,4	97,2	93,2

Din datele prezentate se vede clar că cele mai bune grade de descompunere le obțin acizii cu suspensie cu concentrația de 48,5 % P_2O_5 liber, în comparație cu cei decantați de aceeași concentrație și cu cei de concentrație mai ridicată. Pentru probele obținute cu acidul decantat, valori mai ridicate ale lui K se obțin în cazul în care concentrația acestuia este de 48,5% P_2O_5 liber. Aceste rezultate pledează pentru recomandarea unei concentrații a acidului fosforic cuprinse între 48 și 49% P_2O_5 liber, în cazul rocii fosfatice de Israel. Ținînd seama și de conținutul de aciditate liberă în produs după 10 zile de maturizare, se recomandă ca optimă norma de acid de 0,95 stoichiometric cu care se obține un produs finit cu o compoziție chimică foarte bună, atît din punctul de vedere al gradului de descompunere, cît și al conținutului de umiditate și de aciditate liberă.

Calitățile fizice ale produsului finit, indiferent de acidul folosit, sînt corespunzătoare. Acesta este friabil, uscat, omogen.

Influența temperaturii asupra gradului de descompunere a fost determinată în urma unei serii de încercări efectuate cu acizii AD_2, AS_2, la temperatura de 50°C.

Rezultatele analitice ale produsului finit, cînd temperatura acidului a fost de 50°C, în comparație cu cel a cărui temperatură a fost de 25°C, sînt date în tabela 7, pentru acidul cu suspensii, și în tabela 8 pentru acidul decantat. Variația gradului de descompunere se dă în figura 6, respectiv 7.

Din datele prezentate, rezultă că temperatura nu are o influență semnificativă asupra gradului de descompunere a rocii, atît pentru acidul cu suspensie, cît și pentru acidul decantat. După 10 zile de maturi-

Tabela 7

COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI VARIAȚIA GRADULUI DE DESCOMPUNERE A ROCII FOSFATICE ÎN FUNCȚIE DE NORMA DE ACID ȘI DE TEMPERATURA ACIDULUI FOSFORIC

P_2O_5 liber / P_2O_5 total, % în H_3PO_4	temperatura acid, °C	norma de acid		timp de maturizare, zile	Analiza chimică a produsului finit, %							
					P_2O_5 total	P_2O_5 asim.	P_2O_5 s.a.	P_2O_5 liber	H_2O	randament asim.	randament s.a.	grad desc. K
48,5/50,7	25	st.	AS_1	1	46,86	46,03	45,4	8,81	11,5	98,5	97,0	92,5
				3	47,3	46,89	46,12	8,31	11,12	99,3	97,80	96,32
				10	46,33	47,06	46,07	7,51	10,66	99,5	97,6	97,6
48,5/50,7	50	st.	AS_1	1	47,14	45,37	45,2	9,54	12,41	96,4	96,0	83,9
				3	47,1	46,24	45,34	8,32	11,87	98,2	96,3	92,22
				10	47,11	46,79	45,98	8,17	11,16	99,2	97,2	96,85
48,5/50,7	25	0,95	AS_1	1	47,18	46,3	45,03	8,30	10,43	98,15	95,5	92,84
				3	47,5	46,75	45,76	7,86	9,92	98,5	96,4	93,54
				10	47,4	47,11	46,48	6,5	9,12	99,5	98,2	97,5
48,5/50,7	50	0,95	AS_1	1	46,7	45,30	44,47	9,6	12,15	97,0	95,3	87,7
				3	46,8	45,6	45,4	8,1	11,8	97,5	97,0	89,6
				10	47,13	46,75	45,67	7,09	10,85	99,3	97,2	96,74

Tabela 8

COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI VARIAȚIA GRADULUI DE DESCOMPUNERE ÎN FUNCȚIE DE NORMA ȘI DE TEMPERATURA ACIDULUI

Condiții de lucru					Analiza chimică a produsului finit, %							
$\%P_2O_5$ liber / $\%P_2O_5$ total în H_3PO_4	temperatura acid, °C	norma de acid		timp de matur., zile	P_2O_5 total	P_2O_5, asim.	P_2O_5 s.a.	P_2O_5 liber	H_2O	randament asim.	randament s.a.	grad desc., K
48,5/51,2	25	st.	AD_2	1	48,25	46,75	46,20	9,70	12,4	97,0	96,0	86,2
				3	48,75	47,75	47,1	8,6	12,2	98,0	96,75	90,87
				10	49,25	48,75	48,10	6,92	11,2	99,0	97,8	95,5
48,5/51,2	50	st.	AD_2	1	48,51	46,69	46,34	10,52	12,65	96,2	95,5	83,7
				3	48,65	47,9	47,0	9,5	12,15	98,5	96,5	93,3
				10	48,72	48,1	47,45	7,86	11,32	98,6	97,2	94,7
48,5/51,2	25	0,95	AD_2	1	48,0	46,25	45,75	8,35	12,1	96,4	95,3	84,6
				3	48,6	47,4	46,73	7,26	11,75	97,5	96,0	89,65
				10	49,3	48,5	47,9	6,31	10,3	98,4	97,3	93,3
48,5/51,2	50	0,95	AD_2	1	48,4	46,23	45,63	9,97	12,38	95,6	94,5	81,28
				3	48,7	47,4	46,9	8,5	11,25	97,4	96,4	88,9
				10	48,88	48,12	47,20	6,7	10,13	98,7	96,7	93,51

zare, valorile gradului de descompunere, în cazul acidului cu suspensie, sînt practic egale (96,8 și 97,5) pentru cele două temperaturi și rații ale acidului ; pentru acidul decantat aceste valori sînt sub cele ale acidului cu suspensii (93,5 și 95,5) și nu sînt influențate de creșterea temperaturii acidului.

Folosindu-se pentru prepararea superfosfatului concentrat rocă fosfatică de Israel, a cărei curbă granulometrică este dată în figura 1 (roca I_2), după 10 zile de maturizare s-au obținut grade de descompunere de 88,35%, în cazul temperaturii acidului de 25°C, și de 92,84%, atunci, cînd temperatura acidului a fost de 50°C, față de 97,49, respectiv 96,74, cît s-a obținut în cazul utilizării rocii de Israel I_1.

În încercările prezentate s-a utilizat ca materie primă acidul fosforic provenit din apatita de Kola, ce se fabrică în mod curent în țară avînd în vedere faptul că pentru producția de acid fosforic se poate folosi fosforita de Israel sau o rocă nord-africană reactivă, s-au făcut încercări cu acid fosforic provenit din roca de Israel, cu suspensie, a cărei analiză chimică s-a dat în tabela 2.

Condițiile de lucru au fost următoarele:

concentrația aciduluui (P_2O_5 liber/P_2O_5 total) 48,4/51,09
temperatura acidului fosforic 25°C, 50°C
norma de acid fosforic 0,95 stoichiometric

Compoziția chimică și variația gradului de descompunere a produsului obținut în condițiile arătate se dau în tabela 9.

Comparînd rezultatele obținute în cazul atacului fosforitei de Israel cu acid fosforic din apatita de Kola și din fosforit de Israel, rezultă că după 10 zile de maturizare gradele de descompunere sînt apropiate,

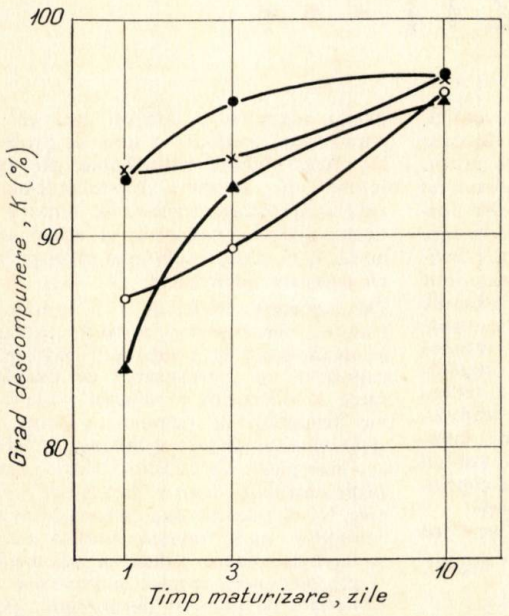


Fig. 6. Variația gradului de descompunere K, cu temperatura și norma de acid:

● – AS_2, R = st., t = 25°C; Δ – AS_2, R = st., t = 50°C; x – AS_2, R = st., t = 25°C; 0 – AS_2, R = st., t = 50°C.

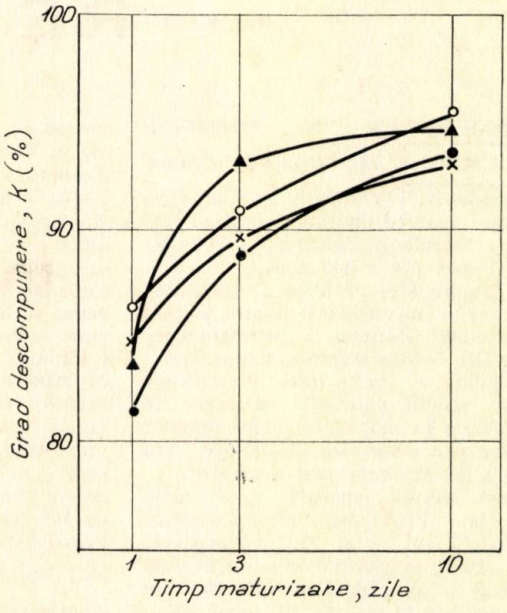


Fig. 7. Variația gradului de descompunere cu temperatura și norma de acid fosforic:

o – AD_2, R = st., t = 25°C; ▲ – AD_2, R = st., t = 50°C; x – AD_2, R = 0,95 st., t = 25°C; ● – AD_2, R = 0,95 st., t = 50°C.

Tabela 9

COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI VARIAȚIA GRADULUI DE DESCOMPUNERE A ROCII FOSFATICE CU TEMPERATURA LA ATACUL ROCII CU ACID FOSFORIC DE ISRAEL

Condiții de lucru					Analiza chimică a produsului finit, %							
$\frac{P_2O_5 \text{ liber}}{P_2O_5 \text{ total}}$, % în H_3PO_4	temperatura acid, °C	norma de acid		timp de maturizare, zile	P_2O_5 total	P_2O_5 asimilabil	P_2O_5 s.a.	P_2O_5 liber	H_2O	randament asimilabil	randament, s.a.	grad descompunere, K
48,4/51,09	25	0,95	AI	1	46,8	45,8	45,1	10,71	13,5	87,8	96,4	91,09
				3	47,26	46,25	46,08	7,73	12,93	97,8	97,3	91,24
				10	47,53	47,18	46,5	7,5	11,10	99,0	98,0	96,96
48,4/51,09	50	0,95	AI	1	46,52	45,75	45,1	11,82	12,98	98,2	96,8	93,12
				3	47,4	46,63	46,14	9,51	12,25	98,5	97,4	93,2
				10	48,0	47,45	46,96	7,72	10,66	98,8	97,9	95,22

valorile lor fiind de 97%, la temperatura acidului de 25°C, și de 95,2 la temperatura acidului de 50°C.

Concluzii

Pe baza încercărilor efectuate și a datelor prezentate se pot trage următoarele concluzii:

Pentru atacul fosforitei de Israel cu acid fosforic concentrat, cele mai bune grade de descompunere s-au obținut cu acidul cu suspensie, prin urmare nu este necesară o decantare a acidului înainte de a fi alimentat în reactor.

Concentrația optimă a acidului fosforic se apreciază a fi de 48,5—49% P_2O_5 liber, concentrație care a dus la o descompunere foarte bună a rocii fosfatice.

Temperatura optimă a acidului s-a stabilit la 25°C în cazul în care se neglijează diferența de randament de recuperare a fluorului, de circa 3% cînd temperatura acidului se ridică la 50°C.

Timpul de menținere a pulpei în stare fluidă, în cazul unei amestecări similare cu cea din instalația industrială de superfosfat simplu (reactor vertical) folosind parametrii de mai sus, a fost de 25—35 s.

Produsul se întărește după circa 20 min de la preparare, iar după coacere este friabil și se poate tăia ușor.

În ceea ce privește granulația rocii fosfatice, rezultate foarte bune s-au obținut cu roca ce a avut refuz pe sita de 0,16 mm = 17,8%. Avînd în vedere faptul că în instalația industrială sistemul de amestecare este cel continuu, în care timpul de rămînere în amestecător este de cîteva secunde, se recomandă o finețe mai avansată a rocii (să treacă pe sita de 0,075 mm circa 60—70%, iar refuz pe sita de 0,16 mm = 15%).

Ca timp optim de maturizare se recomandă 10 zile, după care se obține un grad de descompunere a rocii, K = 97%. Nu se obține o creștere a valorii lui K o dată cu prelungirea timpului de maturizare.

Bibliografie

1. Konnikov, G. L. și Romașova, N. N. Eficacitatea îngrășămintelor chimice utilizate în agricultura Angliei. În: Him. prom. za rubejon, nr. 10, 1965, p. 3—33.
2. * * * În: Phosphorus and potassium, ian.-febr. 1969, p. 17.

✦ ✦ ✦ RECENZII ✦ ✦ ✦

I. MOLDOVAN, N. POPOVICI, G. CHIVU: **The Technology of Mineral Fertilizers,** The British Sulphur Corporation Limited tipărită şi tradusă prin editura Meridiane, Bucureşti 1970, 793 pag. format 170 × 240 mm.

The Thechnology of Mineral Fertilizers reprezintă o lucrare de proporţii, editată de renumita instituţie de prestigiu mondial „The British Sulphur Corp. Ltd." — London cu preocupări remarcabile pentru studii, publicaţii valoroase de specialitate în domeniul îngrăşămitelor chimice şi a materiilor prime ce stau la baza acestei importante industrii.

Această lucrare, apărută în România sub titlul „Tehnologia îngrăşămintelor minerale" vol. I şi II, în perioada 1962—1964, se prezintă în ediţia engleză revizuită şi completată cu cele mai noi date apărute în ultimii ani plan mondial în acest domeniu.

Industria şi tehnologia îngrăşămintelor chimice, deşi de factură mai veche, a fost influenţată puternic de progresele tehnice remarcabile ce caracterizează în mod pregnant ultimile două decenii, în ceea ce a imprimat schimbări structurale şi în această ramură de producţie.

Dozîndu-se cu discernămînt partea teoretică faţă de aceea aplicativă — tehnică, la care se adaugă o serie de consideraţii economice pentru cele mai importante teme tratate, lucrarea se adresează atît inginerilor şi tehnicienilor de exploatare, celor din compartimentul de concepţie, corpului tehnic profesoral care are în preocupări acest domeniu, cît şi studenţilor ce doresc să se specializeze în tehnologia îngrăşămintelor minerale.

Lucrarea, avînd la bază o bogată bibliografie, se sprijină în mare măsură pe experienţa bogată a autorilor ei, fiecare cu o activitate de aproape două decenii în cercetare sau în engineering în domeniul îngrăşămintelor. Această activitate a autorilor, desfăşurată în cadrul amplului program de dezvoltare a industriei de îngrăşăminte chimice a României postbelice, reflectă totodată evoluţia, cît şi nivelul tehnic superior la care a ajuns această industrie pînă acum.

Partea I, aparţinînd lui I. Moldovan şi N. Popovici, tratează îngrăşămintele fosfatice şi se împarte în 12 capitole în care se prezintă biochimia fosforului şi clasificarea îngrăşămintelor cu fosfor, materiilor prime cu fosfor, transportul şi prepararea minereurilor cu fosfor, obţinerea superfosfaţilor, valorificarea fluorului rezultat ca produs secundar, granularea îngrăşămintelor fosfatice, amonizarea superfosfatului, fabricarea acidului fosforic, superfosfatul triplu, îngrăşăminte compuse şi mixte şi se termină cu un capitol despre termofosfaţi. Această parte cuprinde 399 pag., 208 fig. şi 110 tabele.

Partea a II-a a cărei elaborare aparţine lui I. Moldovan şi G. Chivu * cuprinde îngrăşămintele azotoase, potasice şi microelementele şi este împărţită în 9 capitole în care se prezintă importanţa biochimică şi economică a azotului, chimia azotului şi a compuşilor săi, amoniacul şi sărurile de amoniu, acidul azotic şi azotatul de amoniu, nitrocalcar, azotatul de calciu, uree, cianamida de calciu, îngrăşămintele lichide, îngrăşămintele cu potasiu şi se încheie cu un capitol despre microelemente. Această parte conţine 394 pag., 175 fig. şi 142 tabele.

Condiţiile grafice deosebite în care se prezintă această lucrare constituie o frumoasă realizare a editurii Meridiane — Bucureşti.

Lucrarea poate fi obţinută prin comandă directă de la firma „The British Sulphur Corp. Ltd ". 23 UPPER BROOK STREET, LONDON Wly 2BB.

PANY VICTOR: **Azotat de amoniu — îngrăşământ.** Bucureşti, Ed. Ceres-1970, 381 p.. 130 fig.

În lucrare sînt expuse succint şi documentat proprietăţile fizico-chimice ale azotatului de amoniu, cartea fiind o monografie a acestei sări.

Partea meritorie a lucrării este că pe parcurs sînt analizate o serie de proprietăţi fizico-chimice nefavorabile ale azotatului de amoniu: higroscopicitatea, aglomerabilitatea, stabilitatea termică şi descompunerea explozivă, caractere care au făcut ca această substanţă să fie privită cu oarecare neîncredere.

De asemenea, merită de a fi remarcată tratarea fenomenelor privind „cinetica şi mecanismul descompunerii termice şi explozive" şi „mecanismul de transformare al diferitelor modificări cristaline" ale azotatului de amoniu ca atare, cît şi în amestec cu alte substanţe, la fel ca şi exemplele de calcul termo-chimic pentru stabilirea unor caracteristici explozive. Nu sînt lipsite, de asemenea de interes capitolele care tratează stadiul actual şi tendinţa pentru reducerea aglomerării şi descompunerii termice şi explozive ale azotatului de amoniu; de exemplu, capitolul „Pericolul descompunerii termice şi explozivităţii azotatului de amoniu în diferite faze ale fabricării şi utilizării sale".

Cartea este redactată la un nivel superior şi se adresează inginerilor şi tehnicienilor din exploatare, cercetătorilor ştiinţifici şi inginerilor proiectanţi din industria îngrăşămintelor, explozivilor şi celor din agricultură.

Această monografie, care descrie caracterul de dualitate a azotatului de amoniu— îngrăşămînt valoros sau component în amestecurile explozive, cuprinde numeroase citate (peste 350), diagrame şi tabele din lucrările ştiinţifice comunicate în ultimii 50 de ani, constituind astfel o documentaţie inedită pentru specialişti. Conţinutul, sistematizarea materialului şi claritatea expunerii fac ca lucrarea să completeze seria monografiilor celor mai importante produse chimice — din cadrul literaturii de specialitate.

Regretabil este faptul că această carte a fost editată pe bază de comenzi ferme şi nu se găseşte în librării.

Fl. Oprea, M. Ienciu, N. Panait

CONSIDERAŢII PRIVIND OBŢINEREA ALUMINEI DIN NEFELINE

Industria de aluminiu datează de la începutul acestui secol, în decursul anilor devenind o ramură de frunte a metalurgiei metalelor neferoase. Pentru producţia de aluminiu sînt caracteristice ritmurile înalte de dezvoltare, ea dublîndu-se la 5, şi apoi la 10 ani. Astfel, dacă în anul 1967 s-au produs 8 mil. t. aluminiu, pe baza cifrelor extractive, producţia de metal primar a fost în 1970 de 12 mil. t şi de aproximativ 20 mil. t în anul 1980.

După cum se ştie, cea mai importantă materie primă pentru producţia aluminei este bauxita, în prezent, industria de aluminiu bazîndu-se aproape în exclusivitate pe bauxite de calitate superioară. Absenţa însă a zăcămintelor de bauxite într-o serie de ţări, pe de o parte şi epuizarea zăcămintelor existente, pe de altă parte, au făcut ca în ultimii 15 ani să se intensifice cercetările pe linia analizării posibilităţilor de producere a aluminei, utilizînd alte materii prime cu conţinut de alumină, cum sînt, de exemplu, nefelinsienitele etc.

Dintre acestea în ţara noastră un rol important îl pot juca rocile sienit-nefelinice, mai ales dacă sînt supuse unei prelucrări complexe în care pe lîngă obţinerea aluminei rezultă şi alte produse utile cum sînt alcaliile şi cimentul.

Natura şi geneza minereurilor nefelinice

Nefelina fiind un silicat dublu de aluminiu şi de metale alcaline se întîlneşte în natură în compoziţia rocilor eruptive sărace în silice: sienite nefelinice, fenolite, bazalturi nefelinice etc. Zăcămintele de sienite-nefelinice sînt caracterizate, în general, din punct de vedere geologic de o foarte mare varietate de minerale, începînd cu miskitele leucocratice şi terminînd cu şisturile nefelinice. Compoziţia lor medie este: 17,6—28% Al_2O_3, 48—56% SiO_2, 4,7—8,7% Fe_2O_3, 6,5—8,5% Na_2O, 2—6% K_2O, urme—3% TiO.

Formula chimică a nefelinei a fost studiată de numeroşi cercetători care au emis ipoteze contradictorii; unii consideră că acest mineral este un compus cu compoziţie constantă, alţii că este un amestec izomorf de două, trei şi chiar patru minerale, dar majoritatea apreciază că nefelina este o soluţie solidă de metale alcaline în aluminosilicaţi [1].

Reţeaua cristalină a nefelinei este construită în singonie hexagonală, iar cristalele au o formă prismatică, cilindrică, scurtă sau lungă, adesea formînd macle duble. Este optic monoaxială, negativă, cu dublă refracţie slabă şi indicii de refracţie Ng = =1,532—1,547 şi Np = 1,529—1,542. Cristale izolate de nefelină se întîlnesc rar. De obicei acest mineral se găseşte sub formă de masă continuă sau de granule cristaline cu incluziuni în rocă. Nefelina are luciu de sticlă, duritatea de 5,5—6, greutatea specifică de 2,6, se topeşte la 1 526°C cînd este pură şi prezintă patru modificaţii: pentru temperaturi mai ridicate de 1 248°C este stabilă modificaţia cubică care se numeşte α — carneghit (α — $Na_2O.Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), iar sub această temperatură, forma hexagonală β — — $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Pe baza studiilor röentgenografice, Belov admite că nefelina trebuie să aibă următoarea formulă:

$$2Na_2Al_2 \cdot Si_2O_8 \cdot SiO_2 = Na_4Al_3(AlSi_5O_{18}). \qquad (1)$$

Structura nefelinei este constituită din şase inele care se formează prin legarea tetraedrilor de siliciu-oxigen în centrul cărora se găseşte siliciu sau aluminiu —1/4 din toată cantitatea de aluminiu. Inelele sînt duble, rotite reciproc şi deplasate unul faţă de celălalt cu ~28°. Toţi atomii de Na şi 3/4 din atomii de Al se găsesc în afara inelului; atomii de Na sînt înconjuraţi de şase atomi de oxigen formînd octoedrii, iar atomii de Al de patru atomi de oxigen, formînd tetraedrii [1].

Datorită acestei structuri, toţi atomii de Na şi 3/4 din atomii de Al care se găsesc în afara inelelor sînt mai mobili şi mai reactivi decît Al şi Si care se află în interiorul inelelor. Acest lucru explică faptul că la dizolvarea nefelinei în mediu acid, se dizolvă în primul rînd Na şi Al din exterior. În acelaşi timp, nefelina are proprietatea de a se hidroliza şi de a forma soluţii cu o valoare ridicată a *p*H-ului, ceea ce favorizează apariţia unor complecşi noi. Adesea se observă trecerea acestui mineral în cancrinit, care apare prin adiţie la nefelină a carbonatului de calciu şi a apei, precum şi trecerea nefelinei în sodiţi.

Procedee de extragere a Al_2O_3 din nefeline

Rocile alcaline de silicaţi de aluminiu, cum sînt şi rocile de nefelină în comparaţie cu bauxitele, sînt caracterizate printr-un conţinut redus de alumină şi fier şi prin valori procentuale ridicate pentru silice şi alcalii. Dintre procedeele cunoscute care urmăresc valorificarea complexă a acestei materii prime şi care au deja aplicaţie industrială sau semiindustrială se pot enumera: procedeul sinterizării, procedeul cu îmbogăţire chimică preliminară (Manvellian), procedeul hidrochimic (Ponomarov-Sajin) şi procedeul cu utilizarea unei şarje foarte alcaline.

a. *Procedeul sinterizării cu calcar şi cu sodă* se realizează în cuptoare rotative la temperaturi de 1 250—1 300°C, urmărindu-se în principal trecerea aluminei existente în şarjă sub formă de aluminat de sodiu solubil în soluţii alcaline. Reacţia princi-

pală care are loc în timpul procesului de sinterizare este de forma:

$$(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4CaCO_3 =$$
$$= (Na,K)_2 \cdot O \cdot Al_2O_3 + 2(2CaO \cdot SiO_2) + 4CO_2.$$

În urma acestui proces se obține un sinter poros, care este supus în continuare fazei de leșiere, rezultînd soluții de aluminat de sodiu care se prelucrează prin tehnologiile cunoscute.

b. *Procedeul cu îmbogățire chimică preliminară este* un procedeu de prelucrare complexă a minereurilor nefelinice în vederea obținerii aluminei, a produselor alcaline și a cimentului. Îmbogățirea chimică a minereurilor nefelinice se bazează pe trecerea parțială a silicei din minereuri într-o soluție de alcalii caustice și de interacțiunea acestor soluții cu feldspații și cu celelalte minerale, conform reacției:

$$R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 8ROH + aq \rightarrow$$
$$R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot n\,H_2O + 4R_2OSiO_3 + aq, \qquad (2)$$

cu formare de hidroaluminosilicați alcalini și de silicați alcalini. Soluția alcalină silicioasă obținută se prelucrează pentru separarea alcaliilor caustice necesare recirculării, iar concentratul rămas este supus în continuare unui proces de sinterizare cu calcar la temperaturi de aproximativ 1100°C. Această metodă este indicată, în general, pentru o materie primă cu conținut mare de SiO_2 și de oxizi de fier.

c. *Procedeul hidrochimic.* Prin acest procedeu, materia primă cu conținut variabil de Al_2O_3 este supusă unei operații de solubilizare în autoclavă la presiuni și la concentrații alcaline ridicate. În urma procesului de leșiere are loc următoarea reacție chimică principală:

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2CaO + xNaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 + (x-2)\,NaOH +$$
$$+ Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O, \qquad (3)$$

obținîndu-se o soluție în care se concentrează alumina existentă în materia primă și un nămol în care se va găsi în totalitate silicea inițială. Acest reziduu se prelucrează în continuare în vederea valorificării alcaliilor, care sînt recirculate în proces.

d. *Procedeul sinterizării cu șarje puternic alcaline.* Acest procedeu se caracterizează prin utilizarea unei șarje „foarte alcaline". Procedeul poate fi aplicat atunci cînd minereul nefelinic conține o cantitate mare de fier, deoarece acest metal duce la apariția unor greutăți în procesul de sinterizare, ca urmare a faptului că unele dintre combinațiile sale au o temperatură de topire coborîtă, provocînd topiri superficiale. Șarja foarte alcalină prezentînd o suprafață mare de formare a sinterului (diferența mare dintre temperatura de topire și cea de sinterizare), asigură obținerea unor sintere spongioase care în timpul leșierii permit realizarea unor randamente de extragere ridicate pentru Al_2O_3 și alcalii. În afară de acest avantaj, procesul asigură obținerea unor alcalii sub formă caustică, fără a mai executa caustificarea soluțiilor cu var, lucru care contribuie la economicitatea procesului.

Din analiza procedeelor aplicate, avantajele tehnologice cele mai mari le prezintă procedeul hidrochimic, deoarece în cadrul său este prevăzut numărul cel mai mic de operații. Datorită însă gradului insuficient de studiere a cerințelor impuse aparaturii, deocamdată nu poate fi recomandată aplicarea sa pe scară industrială. Pe baza ultimelor cercetări efectuate asupra prelucrării nefelinei, atît în străinătate, cît și la noi în țară, se consideră că tehnologia cea mai indicată este sinterizarea în cuptoare rotative cu sodă și cu var, cu răcirea dirijată a sinterului.

Mecanismul proceselor care au loc la sinterizarea nefelinelor

În procesul de sinterizare se urmărește transformarea aluminei din materia primă în aluminat de sodiu (sau calciu), iar a silicei ce rezultă din prelucrarea termică în silicat bicalcic. Studiul procesului chimic al sinterizării și al conținutului de faze din sinter se complică prin faptul că, la sinterizare, o parte din reacții decurg în fază solidă, neatingîndu-se echilibrul în sistem. Prin urmare este posibilă formarea în sinter a unor serii de compuși care în timpul proceselor de solidificare la echilibru se descompun. Interacțiunile în stare solidă se pot explica plecînd de la constituția corpurilor solide și de la noțiunile legate de cinetica reacțiilor chimice. Reacțiile sînt posibile în aceste condiții, dacă particulele care interacționează, de exemplu ionii, posedă destulă mobilitate pentru a învinge forțele coulombiene. Particulele solide (molecule, atomi, ioni) oscilează în jurul unor puncte ale rețelei; la temperaturi joase mobilitatea este neînsemnată, iar amplitudinea oscilației crește treptat pe măsura ridicării temperaturii. Tendința deplasării valorii energiei superficiale spre minimum asigură posibilitatea alipirii particulelor separate dintr-un cristal la alt cristal. În acest fel, pentru o temperatură oarecare, începe schimbul dintre particulele corpurilor supuse încălzirii, avînd loc procesele de difuzie.

Pe baza cercetărilor existente în literatura de specialitate, [4, 6] se poate considera că procesele fizico-chimice care duc la formarea silicaților, a aluminaților și a feriților din șarjă au loc în domeniul de difuzie. În acest caz viteza procesului este limitată la grade mai mari de transformare, dar pentru cea mai mare parte a duratei sale este dependentă de viteza de difuzie. Faza lichidă care apare în sistem contribuie la mărirea suprafeței de contact a particulelor și micșorarea difuziei CaO în șarjă de nefelină. Se poate arăta că, în ansamblu, mecanismul sinterizării șarjelor de nefelină se desfășoară după următoarele procese:

— desfășurarea reacțiilor chimice în sisteme cuaternare cu formare de fază lichidă;

— solubilizarea și difuzia CaO în fază lichidă;

— difuzie CaO prin stratul produselor de interacțiune la particulele de nefelină;

— desfășurarea reacției chimice de interacțiune între calcar și nefelină.

Pentru examinarea acestor fenomene particulele de material care participă în proces se consideră ca avînd formă sferică, aplicîndu-se următoarea relație:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{\partial c}{\partial r}\right), \qquad (4)$$

în care:

c este concentrația unuia dintre reactanți în stratul de produs;
C_1 — concentrația aceluiași reactant la interfața cu produsul;
D — coeficientul de difuzie;
r — raza particulei;
τ — timpul.

Considerînd că în nefelină impuritățile sînt omogene și fin disiminate, expresia devine:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}\cdot \qquad (5)$$

Pentru simplificare, se poate considera că în unitatea de timp, difuzează o cantitate constantă de reactant M(x), printr-o secțiune transversală a stratului de produs. În aceste condiții, rezultă pentru o valoare dată a grosimii stratului de produs x, pentru r variabil, următoarea relație:

$$D\frac{\partial c}{\partial r}\cdot 4\pi r^2 = M(x) = K, \qquad (6)$$

de unde:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{M(x)}{4\pi r^2 D}\cdot$$

Integrarea acestei ecuații pentru condiții de limită:

$$r = R;\ c = C_1$$
$$r = R - x;\ c = 0$$

duce la:

$$C_1 = \frac{M(x)}{4\pi D}\cdot\frac{x}{R(R-x)} \qquad (7)$$

sau la:

$$M(x) = \frac{4\pi DC_1R(R-x)}{x}\cdot$$

Dacă se ține seama de condiția:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} = \frac{D}{\varepsilon}\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=R-x}, \qquad (8)$$

în care:

$$\varepsilon = \frac{\gamma_s\cdot n}{M}$$

și înlocuind în relația (8) ecuația (6), în care s-a introdus și relația (7), se obține:

$$\frac{dx}{d\tau} = K_1\frac{R}{x(R-x)}, \qquad (9)$$

unde:

$$K_1 = \frac{D}{\varepsilon}C_1.$$

Dacă se notează cu $m = \frac{x}{R}$ și $\frac{dx}{d\tau} = W_1$, expresia (9) capătă următoarea formă:

$$W_1 = \frac{K^*}{m(1-m)}, \text{ unde } K^* = \frac{K_1}{R}\cdot \qquad (10$$

Cum K^* este o constantă pentru un sistem dat, rezultă că viteza de reacție prezintă un minim pentru m=0,5.

Dacă se integrează ecuația 10 se obține:

$$K'\tau = x^2\left(1 - \frac{2}{3}\frac{x}{R}\right), \qquad (11)$$

în care $K' = 2\ K_1$.

Prin înlocuirea lui x în funcție de gradul de transformare:

$$x = R\left(1 - \sqrt[3]{1-G}\right), \qquad (12)$$

se obține:

$$1 - (1-G)^{2/3} - \frac{2}{3}G = K_0^*\tau, \qquad (13)$$

în care $K_0^* = \frac{K'}{R^2}$.

Ecuația (13), stabilită pe cale teoretică de către Bronstein și Ghinstling, a fost verificată în cazul $2CaO\cdot SiO_2$, pentru valori nu prea mari ale gradului de transformare G.

Cinetica proceselor de extragere a aluminei din nefeline

Solubilizarea oxidului de aluminiu din sinter reprezintă o problemă esențială în fluxul tehnologic de producere a aluminei. Acest proces se desfășoară cu un număr mare de reacții chimice, studiate de mulți cercetători [2, 5], dar pînă în prezent nu există încă o unitate de vederi asupra cineticii lesierii. Distincte sînt punctele de vedere care atribuie acestui proces un mecanism de difuzie sau un mecanism de cinetică chimică. În faza de lesiere se poate considera că particulele de sinter cu raza R se prezintă ca fiind formate din sfere de rază r_0, care conțin în interior părți solide de Al_2O_3 și domenii sferice de rază diferite de la r_0 la R, din care se eliberează substanțele extrase.

Dacă la limita regiunii cu rază r_0 are loc reacția chimică $A \rightarrow B$, atunci repartizarea concentrațiilor are loc ca în figura 1.

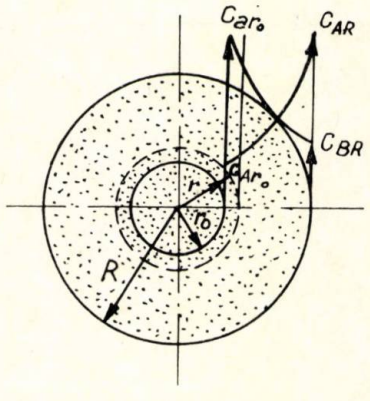


Fig. 1. Distribuția concentrațiilor într-o particulă.

Substanța A, care are concentrația la granița corpului egală cu C_{AR}, difuzează din masa de bază în soluție, iar la suprafață valoarea concentrației este egală cu C_{Ar_0}. Ca rezultat al reacției se va forma substanța B cu concentrația la suprafața de C_{Br_0}, difuzînd în direcții opuse. Cîmpul de concentrație în regiunea $r_0 + R$ poate fi stabilit pe baza ecuației diferențiale a difuziei. După cum se arată în literatura de specialitate [3], la o valoare mică a raportului $\frac{\Delta c}{\gamma}$ (Δc — variația concentrației și γ — greutatea specifică a materialului extras), ecuația diferențială a difuziei se modifică substanțial.

Termenii de convecție care depind de viteza de mișcare a părții lichide în pori și termenul care ia în considerare variația concentrației cu timpul devin mici. Luînd în considerare aceste fenomene, ecuația diferențială are următoarea formă:

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}r}\right)=0. \tag{14}$$

Prin rezolvarea ecuației (14) se obține următoarea distribuție a concentrației:

$$c=\frac{\frac{C_{AR}}{r_0}-\frac{C_{Ar_0}}{R}}{\frac{1}{r_0}-\frac{1}{R}}-\frac{1}{r}\,\frac{C_{AR}\cdot C_{Ar_0}}{\frac{1}{r_0}-\frac{1}{R}}, \tag{15}$$

în care r este vectorul-rază al punctelor în domeniul $r_0 < r < R$. La granița r_0, întreaga cantitate de substanță care reacționează în unitatea de timp se transmite printr-un proces de difuzie. Prin urmare:

$$D_A\left(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}r}\right)_{r=r_0}=KC_{Ar_0} \tag{16}$$

în care:

D_A este coeficientul de difuzie a substanței A în mediu poros;

K — constanta de viteză a reacției.

Din compararea relațiilor (15) și (16) se poate determina concentrația substanței A la suprafața r_0:

$$C_{Ar_0}=C_{AR}\frac{1}{1+\varepsilon\left(\frac{1}{r_0}-\frac{1}{R}\right)+\frac{r_0^2}{R}}, \tag{17}$$

unde:

$$\varepsilon=\frac{KR}{D_A}.$$

Pe de altă parte, scăderea cantității de substanță solidă conținută în sfera de rază r_0 este echivalentă cu cantitatea de substanță A care reacționează la suprafața r_0:

$$4\pi r_0 KC_{Ar_0}=-m\gamma\,4\pi r_0^2\frac{\mathrm{d}r_0}{\mathrm{d}t}, \tag{18}$$

în care:

m este raportul dintre greutățile echivalente ale substanțelor care reacționează.

Rezolvarea ecuației diferențiale (18), folosind și relația (17) pentru condițiile inițiale: $t = 0$; $r_0 = R$, permite obținerea următorului rezultat:

$$1-\varphi_0+\varepsilon\left(\frac{1}{6}-\frac{\varphi_0^2}{2}+\frac{\varphi_0^3}{3}\right)=\frac{C_{AR}}{m\gamma}\cdot\frac{K_t}{R}, \tag{19}$$

unde:

$$\varphi_0=\frac{r_0}{R}$$

Din ecuația (19) dispare timpul T, cînd se ajunge la o extracție totală sau cînd $r_0 = 0$. Valoarea sa poate fi însă calculată cu ajutorul următoarei relații:

$$1+\frac{\varepsilon}{6}=\frac{C_{AR}}{m\gamma}\cdot\frac{KT}{R}. \tag{20}$$

Din ecuațiile (19) și (20) se obține:

$$1-\varphi_0+\varepsilon\left(\frac{1}{6}-\frac{\varphi_0^2}{2}+\frac{\varphi_0^3}{3}\right)=\left(1-\frac{1}{6}\varepsilon\right)\frac{t}{T}. \tag{21}$$

În felul acesta, se poate stabili caracterul cinetic al procesului după criteriul ε:

La $\varepsilon\to 0$ $\quad 1-\varphi_0=\frac{t}{T}=$ regim cinetic (22)

$\varepsilon\to\infty$ $\quad 1-3\varphi_0^2+2\varphi_0^3=\frac{t}{T}$ regim de difuzie interioară. (23)

Prin urmare, pe baza interpretării relațiilor prezentate se poate arăta că la extragerea aluminei din sinter cu ajutorul soluțiilor alcaline predomină o succesiune de procese care au la bază fenomenele de difuzie.

Bibliografie

1. Kitler, I. V. și Lainer, A. I. Nefelinele — materie primă complexă pentru industria aluminiului, Moscova, 1966.
2. Akselrud, V. A. Teoria extragerii prin difuzie a substanțelor din corpuri poroase. Lvov, 1959.
3. Bronstein, B. V. și Ginstling, A. M. În: Jurnal Prik. Xim. **12**, 1956, p. 1 870.
4. Lindner, V. În: Z. Phis. Chem., **6**, nr. 3, 1956, p. 129.
5. Hanavalt, I. D. și Rinn, H. W. În: Ind. Eng. Chem. **10**, nr. 9, 1930, p. 481.
6. Budnicov, P. P. și Holin, I. I. În: Doklad Acad. Nauk. S.S.S.R., **142**, nr. 6, 1962, p. 1 342; **144**, nr. 1, 1962, p. 180.

Cristiana Fordea, Suzana Petroianu

Proprietăți texturale și structurale ale ZnO catalitic activ, determinate de condițiile de preparare

Oxidul de zinc catalitic activ prezintă interes atît pentru prepararea catalizatorilor utilizați în procesele de desulfurare a metanului și a altor hidrocarburi în stare gazoasă, cît și pentru prepararea catalizatorilor utilizați la sinteza alcoolului metilic, la dehidrogenarea alcoolilor secundari etc.

Se știe că alături de proprietățile structurale, catalizatorii solizi oxizi se caracterizează și prin ansamblul proprietăților texturale, ca, de exemplu: structura microcristalină, structura secundară, starea de agregare a microparticolelor, morfologia agregatelor, porozitatea — volum total de pori, diametrul, forma și repartiția porilor, suprafața specifică, densitatea reală și aparentă.

Ansamblul acestor proprietăți este determinat de cele mai multe ori de geneza catalizatorului, adică de metoda de preparare, de condițiile mediului în care s-a format și uneori de materia primă.

Articolul de față ia în considerare tocmai aceste premise și, trecînd în revistă o serie de date din literatura de specialitate referitoare la condițiile de preparare a ZnO activ, încearcă să scoată în evidență unele relații dintre proprietățile fizico-texturale și geneza ZnO catalitic activ.

Prepararea ZnO catalitic activ. Metodele descrise în literatura de specialitate pentru prepararea ZnO activ pot fi grupate astfel:

1. *descompunerea termică a unor săruri:* oxalat de zinc, formiat de zinc, zincat de amoniu, acetat de zinc, tartrat de zinc;

2. *precipitarea hidroxidului sau a carbonatului de zinc* din soluțiile sărurilor solubile, urmată de descompunerea termică la oxid de zinc;

3. *obținerea carbonaților bazici de zinc prin reacții în fază solidă*, urmată de descompunerea lor termică.

Metoda de preparare a ZnO la temperaturi înalte (1 000—1 100°C) direct din metal, nu este indicată, deoarece cristalitele de ZnO devin mari, cu fețe lucii, iar suprafața totală și porozitatea scad foarte mult. Oxizii care prezintă cele mai bune proprietăți catalitice sînt cei ce dau linii largi [1] sau care par amorfi la raze X.

Deși în unele cazuri — ca de exemplu în cel al oxidului de zinc obținut din oxalat — permite obținerea unor catalizatori activi [2], metoda descompunerii termice a unor săruri de zinc, prezintă totuși două dezavantaje:

— sarea respectivă se obține, de obicei, din altă sare, prin reacție de dublu schimb ;

— nu se obțin produși puri, conținînd de multe ori ioni adsorbiți ai sării de origine.

Metoda precipitării hidroxidului sau a carbonatului de zinc a fost considerată — și utilizată ca atare — drept cea mai avantajoasă pentru obținerea diverșilor catalizatori pe bază de ZnO pur sau cu diferiți promotori. Relativ la această metodă se pot face unele observații referitoare la sarea de zinc originară sau la natura reactivului de precipitare:

a) *Influența materiei prime.* Sarea de zinc din care se prepară oxidul de zinc poate fi sulfatul, clorura sau azotatul. Din soluția ei în apă se precipită hidroxidul sau carbonatul de zinc, utilizînd ca agent de precipitare NH_4OH, un carbonat alcalin sau, în sfîrșit, carbonat neutru sau acid de amoniu. Precipitînd hidroxidul de zinc cu NH_4OH, Rohmer și Raoult [3] constată că sarea respectivă de amoniu este puternic adsorbită — hidroxidul de zinc este un adsorbant puternic, aproape comparabil cu hidroxidul de aluminiu — iar la încălzire ea reacționează cu ZnO, formînd defecte de rețea prin schimb de faze. Huttig și colaboratorii [4] au constatat că spălînd hidroxidul — precipitat prin acțiunea NH_4OH asupra azotatului sau clorurii de zinc — cu cantități importante de apă se mai decelează prezența ionilor NO_3^- sau Cl^-. Dacă precipitarea se face plecînd de la sulfat de zinc, adsorbția este și mai puternică, datorită dublei sarcini a ionului SO_4^{2-}. Trebuie remarcat faptul că anionii NO_3^-, Cl^- și SO_4^{2-} sînt mai puternic adsorbiți decît ionii NH_4^+. Din date experimentale s-a observat că raportul dintre adsorbția ionului NH_4^+ față de SO_4^{2-} este de 1:10. Aceasta face ca la încălzirea hidroxidului, după plecarea sării de amoniu, anionii adsorbiți, care provin din materia primă, refac parțial sarea de zinc inițială. Oxidul de zinc pur se obține numai prin calcinarea hidroxidului la temperaturi ridicate: 900°C, în cazul precipitării din sulfat, 660°C din clorură și 350—400°C din azotat. La temperaturi de calcinare a hidroxizilor de peste 600°C, se distrug în general proprietățile catalitice ale oxidului obținut.

Din cele de mai sus rezultă că pentru prepararea oxidului de zinc activ, pe această cale, este indicat să se utilizeze ca materie primă azotatul de zinc.

b) *Influența agentului de precipitare.* Pentru precipitarea hidroxidului reactivul uzual este NH_4OH. În afara celor menționate referitoare la adsorbția sărurilor de amoniu, trebuie menționate și următoarele:

Încă din 1930 Feitknecht [5] a semnalat existența a cinci modificații ale $Zn(OH)_2$ cristalin:

α —, β —, γ —, δ —, ε — $Zn(OH)_2$. Dintre acestea numai ultima este termodinamic stabilă, prezentîndu-se sub formă de cristale mari, iar prima nu se poate obține liberă de amoniu, ci numai ca sare de zinc puternic bazică. După același autor, β — $Zn(OH)_2$ se obține prin precipitare cu alcalii la pH ~ 7, din soluție de azotat de zinc, urmată de îmbătrînirea precipitatului, iar γ — $Zn(OH)_2$ se prepară prin diluarea unei soluții saturate de zincat. Precipitarea rapidă a hidroxidului din sarea complexă Zn-tetramină duce la δ — $Zn(OH)_2$ pur, iar prin precipitare lentă (Dietrich și Johnston [6]) se obține ε — $Zn(OH)_2$ cristalin. Prin deshidratare, γ — $Zn(OH)_2$. 1/2 H_2O se transformă în β — $Zn(OH)_2$ [6].

Giovanoli și colaboratori [7] constată că descompunerea termică a hidroxizilor de zinc cristalini nestabili duce la o serie de oxizi cu aceeași structură cristalină, dar care diferă ca textură și ca mărime a particulei. Principalii factori ce influențează descompunerea sînt: prezența sau absența fasciculului de electroni, presiunea gazului, structura cristalină a hidroxidului originar și temperatura. Prin calcinare, β — $Zn(OH)_2$ se descompune totdeauna în ZnO neorientat, pe cînd prin calcinarea γ — $Zn(OH)_2$ în vacuum se obțin cristalite mici și puternic orientate de oxid și cristalite mai mari, neorientate, cînd este calcinat la presiunea atmosferică. Temperatura și viteza de calcinare modifică dimensiunea cristalitelor oxizilor de zinc; de asemenea structura cristalină a hidroxidului originar influențează mărimea cristalitelor de oxid. De exemplu, variind temperatura de încălzire între 200 și 800°C și timpul de încălzire de la 1/2 la 24 ore, din modificațiile β, γ și ε ale hidroxizilor de zinc se obține ZnO cu dimensiunea particulelor cuprinsă, respectiv, între 300 și 800 Å, 300 și 3 000 Å, 600 și 5 000 Å [7].

Precipitarea din soluție de săruri de zinc a carbonatului de zinc — ca fază intermediară — generează un oxid cu bune însușiri catalitice, fiind recomandat îndeosebi pentru procesele: de desulfurare a gazelor [8, 10], hidratarea acetilenei [9], dehidrogenarea alcoolilor secundari etc.

Experimental s-a constatat că descompunerea diferiților carbonați ai zincului — neutri sau bazici — poate conferi oxidului rezultat multe dintre proprietățile fizico-texturale necesare unui catalizator: particule mici și neregulate, porozitate, suprafață specifică ridicată, rețea cristalină perturbată. A priori, porozitatea ar trebui să fie cu atît mai mare cu cît raportul dintre greutatea moleculară a substanței de plecare și cea a oxidului rezultat este mai mare. Sechter și Moscovski [11] admit că prin descompunerea termică a carbonatului de zinc starea de agregație a fazei inițiale îngreuiază creșterea fazei noi, iar bioxidul de carbon ce se degajă contribuie la afînarea produselor formate.

În ceea ce privește temperatura de descompunere a carbonaților, toți cercetătorii sînt de acord în a o fixa la aproximativ 400°C. Astfel, Rohmer și Avrillon [2] consideră că descompunerea carbonatului de zinc nu este integrală decît în jurul temperaturii de 400°C. Alți autori [12] menționează că volumul porilor este maxim atunci descompunerea sării de origină — carbonat sau oxalat — este incompletă, deci la contactul dintre două faze diferite. În mod similar, G. Schwab și Schultes [13] constată că activitatea catalitică este crescută la contactul fazelor $ZnCO_3$—ZnO.

Analizele respective au arătat că se produce o scădere marcată a lărgimii liniei caracteristice oxidului atunci cînd probele sînt încălzite cu 40—80°C peste temperatura picului exoterm ireversibil, decelat prin analize DTA [14]. Rezultă că prin descompunerea termică a carbonatului se produce mai întîi un oxid metastabil, cu un grad ridicat de dezordine în rețea, iar la temperatură de calcinare cu puțin deasupra temperaturii de descompunere a carbonatului se formează un oxid de zinc cu rețea ordonată, stabilă.

În ceea ce privește utilizarea carbonaților alcalini ca agenți de precipitare, deși sînt autori care îi folosesc [10, 15, 16], nu este recomandabilă, din cauza impurificării ZnO final cu metal alcalin, ai cărui ioni sînt puternic adsorbiți de precipitat. În această privință diverși autori au constatat că prezența Na ca impuritate reduce atît mărimea adsorbției activate, cît și suprafața catalizatorului.

Carbonatul de amoniu — neutru sau acid — pare să fie reactivul optim pentru obținerea oxidului de zinc activ.

Ishiguro și Otsuka utilizează în reacția de hidratare a acetilenei doi catalizatori preparați prin precipitarea zincului cu CO_3Na_2 și, respectiv, cu $(NH_4)_2CO_3$ și constată că atît adsorbția activată, cît și suprafața specifică au fost maxime în cazul celui din urmă.

Prezentarea rezultatelor experimentale și discuții

În scopul obținerii unui catalizator activ pentru desulfurarea gazelor, s-au studiat, comparativ, proprietățile texturale a două probe de ZnO preparat ca mai jos:

— prin precipitarea hidroxidului de zinc cu NH_4OH dintr-o soluție de azotat de zinc (simbol ZnO — H);

— prin precipitarea carbonatului bazic de zinc cu NH_4HCO_3 din soluție de azotat de zinc (simbol ZnO — CP).

Produșii obținuți au fost supuși tratamentului termic la 340 și la 460°C.

În tabela 1, sînt prezentate unele proprietăți fizico-texturale ale probelor de ZnO preparate așa cum s-a arătat.

S-au utilizat simbolurile menționate.

Valorile mari ale volumului total de pori și ale porozității, în cazul ZnO din carbonat, comparativ cu ZnO—H, se datoresc structurii secundare, caracterizată prin particule mici și cu suprafețe neregulate

Tabela 1

Proprietăți fizico-texturale	ZnO – H	ZnO – CP
Densitate reală, g/cm³	5,53	5,40
Densitate aparentă, g/cm³	1,42	0,74
Volum total pori, cm³/g	0,53	1,20
Volum pori >75, Å cm³/g	0,52	1,20
Porozitate, ml/cm³	0,74	0,90
Suprafață specifică, m²/g	4,80	13,00

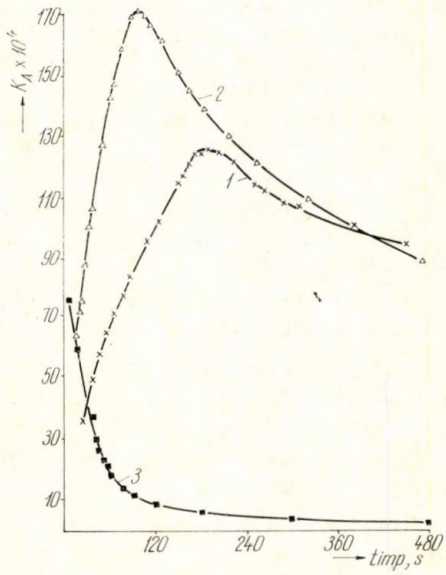


Fig. 1. Variaţia constantei de agregare în raport cu timpul:

1 — ZnO tehnic; *2* — ZnO—CP; *3* — ZnO—H.

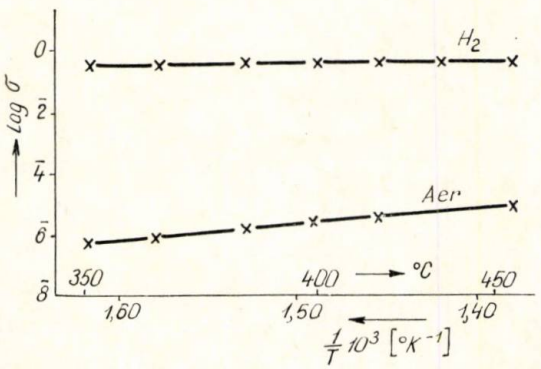


Fig. 2. Variaţia conductibilităţii electrice a ZnO—H cu temperatura:

1 — în aer; *2* — în hidrogen.

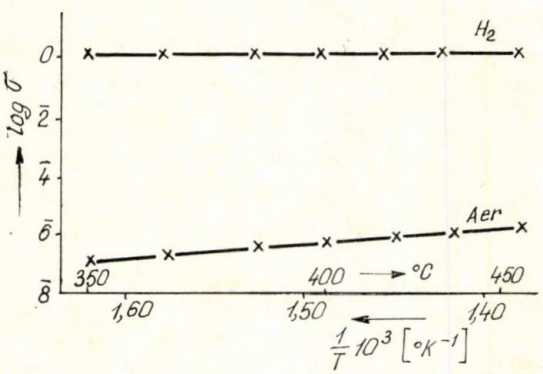


Fig. 3. Variaţia conductibilităţii electrice a ZnO—CP cu temperatura:

1 — în aer; *2* — în hidrogen.

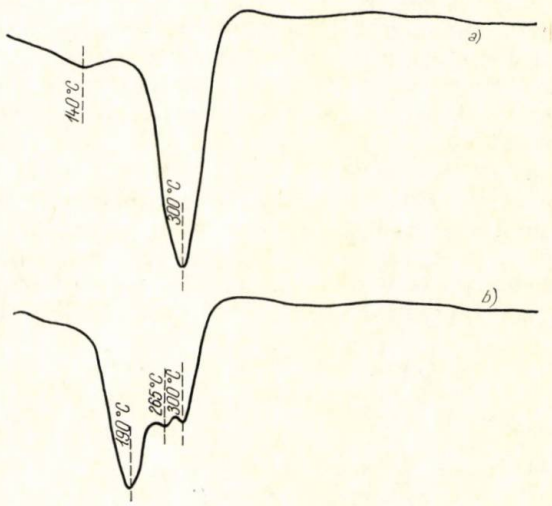


Fig. 4. Diagrama D.T.A.

a) — catalizator ZnO—CP. *b)* — catalizator ZnO—H;

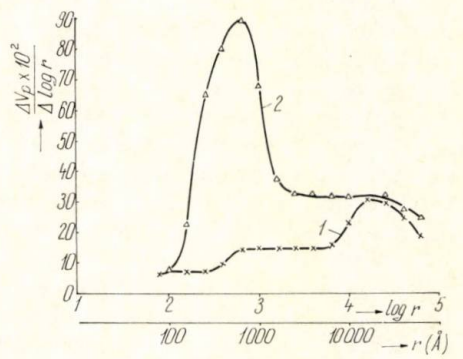


Fig. 5. Distribuţia porilor după rază:

1 — catalizator ZnO—H; *2* — catalizator ZnO—CP.

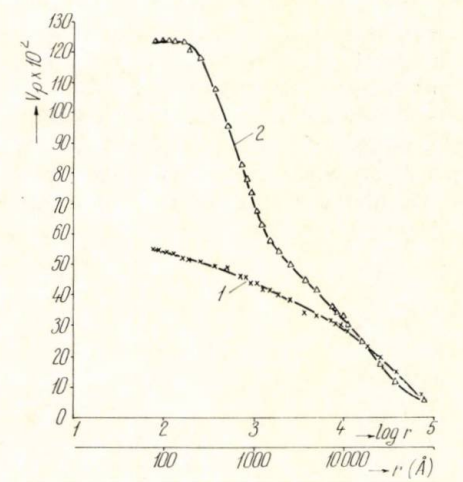


Fig. 6. Diagrama porozităţii cumulative:

1 — catalizator ZnO—H; *2* — catalizator ZnO—CP.

și suprafața specifică mare. Aceste date concordă cu observațiile la microscopul electronic și cu datele röntgenografice [11, 18], care indică pentru oxidul de zinc din hidroxid cristalite cu suprafață netedă, fără asperități, iar pentru oxidul din carbonat, cristalite mult mai mici, fără o formă bine definită, ceea ce duce la o structură spongioasă și microporoasă.

Structura secundară a ZnO s-a determinat din capacitatea de agregare a particulelor în medii lichide, și anume urmărind variația constantei de agregare (fig. 1) în raport cu timpul, calculată din datele de sedimentare într-un lichid nepolar [19] (o fracțiune de petrol bine rafinată):

$$\ln \frac{VS_t - VS_0}{VS_0 - VS_e} = -k_A \cdot t,$$

în care:

VS_0 este volumul suspensiei inițiale;
VS_e — volumul de sediment la echilibru ;
VS_t — volumul de sediment la timpul t, care variază de la zero pînă în momentul în care se stabilește echilibrul.

Proprietățile deosebite de agregare ale microparticulelor de ZnO—CP (curba *2*), în raport cu ZnO—H (curba *3*) și ZnO comercial (materia primă, curba *1*), indică existența unei energii de suprafață diferite și grade diferite de agregare a microparticulelor.

O altă proprietate interesantă, care se referă la puritatea și nestoichiometria rețelei cristaline a ZnO, s-a dedus din studiul variației conductibilității electrice cu temperatura (fig. 2 și 3) în intervalul de temperatură 350—455°C, atît în mediu oxidant cît și în hidrogen [20].

Valorile ridicate ale conductibilității electrice în mediu reducător, comparativ cu valorile obținute în mediu oxidant, de aproximativ cinci ordine de mărime, sînt specifice catalizatorilor semiconductori *N*, care favorizează reacțiile de tip acceptor. Această observație poate fi corelată cu activitatea desulfurantă a ZnO, știind că și chemosorbția combinațiilor cu sulf este de asemenea un proces acceptor, cu formarea unor legături puternice, adsorbant — catalizator.

Deosebirile față de ZnO preparat prin calcinarea hidroxidului sau a carbonatului rezultă și din analizele DTA: primul are trei picuri endoterme (fig. 4 *b*), iar ZnO — CP numai două picuri endoterme (fig. 4 *a*).

În figurile 5 și 6 s-a exprimat distribuția porilor-medii și a macroporilor, deoarece procentul de micropori, pentru ambele probe, este nesemnificativ.

Oxidul de zinc din hidroxid ZnO — H (curba *1*) posedă un volum redus de macropori, în domeniul 9 000—14 000 Å (r); în schimb produsul ZnO — CP (curba *2*) prezintă un volum important de submacropori (pori medii) cu distribuție majoritară între 400 și 600 Å (r).

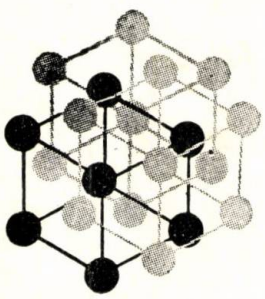
Diferențele semnalate cu ocazia analizei proprietăților texturale ale catalizatorilor se corelează cu activitatea reală în cazul utilizării acestor catalizatori în procesul de desulfurare a metanului. Astfel, trecînd peste catalizator metan impurificat cu hidrogen sulfurat, se constată:

ZnO — H reține 7,58 g S/100 g catalizator, iar
ZnO — CP reține 11,9 g S/100 g catalizator.

Rezultă, în concluzie, că ansamblul proprietăților textural-structurale ale acestor catalizatori sînt determinate de metoda și de condițiile de preparare. De asemenea, prin analiza în ansamblu a proprietăților menționate se poate aprecia activitatea reală a catalizatorilor.

Bibliografie

1. Scheede, A., Richter, M. și Schimitt, W. În: Z. Anorg. Chem., **49**, 1935, p. 223.
2. Rohmer, R. și Avrillon, R. În: Bull. Soc. Chim. France, **6**, 1958, p. 875–879.
3. Rohmer, R. și Raoult, M. În: Bull. Soc. Chim. France, **6**, 1958, p. 872–875.
4. Huttig, G., Kostelitz, O. și Fëhër, I. În: Z. anorg. Chem. **198**, 1931, p. 206.
5. Feitknecht, W. În: Helv. chim. Acta, **13**, 1930, p. 314.
6. Dietrich, H. G. și Johnston, J. În: J. Amer. Chem. Soc., **49**, 1927, p. 1 419.
7. Giovanoli, R., Oswald, H. R. și Feitknecht, W. În: Helv. chim. Acta, **49**, fasc. 7, 1966, p. 1 971–1 983.
8. Kakabadze, V. M. și Ciacianidze, I. P. În: Gruzinsk. Polytehn. Inst. **5**, 1962, p. 67–72.
9. Ishiguro, T. și Otsuka, A. În: J. Pharm. Soc. Japan, **75**, 1955, p. 1 530–1 535.
10. Freund, M., Barty, J., Pallay, I., Almasy, G. **143**, 537/2. II. 1955 R.P.U.
11. Sechter, A. B. și Moscovski, I.S. În: Izv. Akad. Nauk. Secția științe chimice, nr. 3, 1949.
12. Miller, A. și Huttig, G. În: Z. physik. Chem., **21** (B) 1933, p. 382.
13. Schwab, G. și Schultes, H. În: Z. physik. Chem., **25** (B) 1934, p. 411 și 418.
14. Rao, G.N.R.ș.a. În: J. Chem. Can. **38**, 1960, p. 2 359–2236.
15. Váhala, J. și Vyroubal, C. **89**, 622/15. IV, 1959 Czech.
16. Vyroubal, C. și Vahala, J. **89**. 708/15. IV. 1959, Czech.
17. Garlet, R. și Pupko, S. Congr. intern. chim. pure și appl. 16-e, Paris, 1957, Mem. sect. chim. minérale, 749–57 (publ. 1958).
18. Ponsolle, L. Thèse, Lille 1963. În: Métaux, **37**, 1962, p. 443–444, p. 269; 445, p. 330; 446, p. 361.
19. Garner, F. R., Nutt, C. W. și Mohsadi, M. F. În: J. Inst. Petroleum, **39**, 1953, p. 676.
20. Spinzi, M. și Suceveanu, A. Studii și cercetări de chimie, nr. 4, 1958, p. 556.



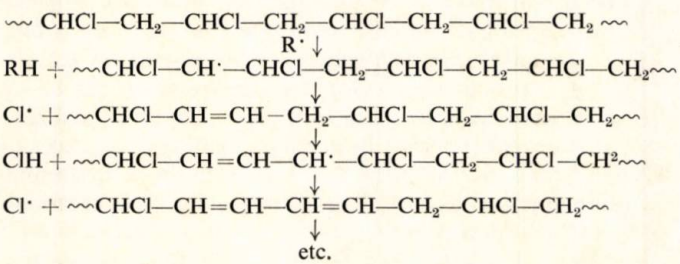
G. Wetroff, E. Trebillon şi J. P. Regeaud

STABILIZAREA PARAFINELOR CLORURATE ÎN PREZENŢA METALELOR LA CALD*

În mod obişnuit, prin denumirea de « parafine clorurate » sînt desemnaţi produşi lichizi sau solizi derivaţi din hidrocarburile liniare, al căror lanţ cuprinde 10 la 30 de atomi de carbon şi al căror conţinut în clor se situează între 30 şi 70% **.

Stabilitatea parafinelor clorurate este satisfăcătoare în condiţii normale de utilizare, dar, ca majoritatea compuşilor organici cloruraţi, aceste produse tind să se descompună în condiţii severe (temperaturi ridicate, prezenţa metalelor...). Se observă eliberarea de acid clorhidric, însoţită de apariţia unei colorаţii mai mult sau mai puţin întunecate.

Aceste reacţii de dehidroclorurare au făcut obiectul unor studii care au permis să se precizeze structura parafinelor clorurate, precum şi reactivitatea atomilor de clor în funcţie de atomii din vecinătatea lor. Ca şi pentru clorura de vinil, care posedă aceleaşi motive structurale, mecanismul de descompunere admis, în general, este cel al degradării prin activare alilică.



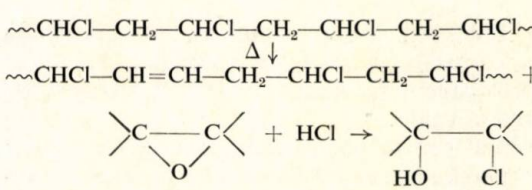
Cu alte cuvinte, o reacţie în lanţ porneşte şi se propagă, ea putînd să conducă la o structură conjugată, cu un număr suficient de duble legături pentru a da o coloraţie. În plus, în prezenţa oxigenului se poate produce o oxidare ulterioară a polienelor, pentru a conduce la grupări cromofore.

Pe de altă parte, dehidroclorurarea poate fi amorsată prin neregularităţi ale lanţului, care tind să activeze anumiţi atomi de clor, cum ar fi, de exemplu, prezenţa derivaţilor oxidaţi (acizi, cetone, alcooli) cu urme de hidrocarburi ramificate conducînd la atomi de clor terţiari, existenţa unor motive perclorate mai puţin stabile, cum ar fi CCl_2. Prezenţa metalelor (fier, zinc, cupru etc.) exercită o influenţă bine cunoscută asupra descompunerii parafinelor clorurate; aceasta se explică prin iniţierea secvenţelor de descompunere ce rezultă din smulgerea unui atom de clor. În plus, clorurile metalice astfel formate, posedă activitatea catalitică a acizilor Lewis (dehidroclorurare, polimerizare).

Stabilizatorii clasici, singuri sau asociaţi, nu acoperă toată gama de utilizari a parafinelor clorurate, respectiv în ceea ce priveşte stabilitatea lor la cald în prezenţă de metale (fier, cupru etc.). Pentru a remedia acest lucru autorii propun să se folosească cuplul stabilizator: derivat epoxidat + complex $MgCl_2$, n CH_3OH cu $1 \leqslant n \leqslant 6$. Acest sistem de stabilizare a făcut obiectul unui brevet depus în Franţa la 15 iulie 1968 sub nr. PV 159 280.

Asociaţia moleculară $MgCl_2$, n CH_3OH în soluţie în derivatul epoxidat se prezintă sub forma unui lichid limpede, galben deschis, solubil în diferite tipuri de parafine clorurate.

Eficacitatea acestui stabilizator se poate explica în modul următor:



Se pare că rolul particular al $MgCl_2$, n CH_3OH constă în complexarea clorurilor metalice, cum ar fi Cl_3Fe, Cl_2Zn, Cl_2Cu ce provin din atacarea metalelor. De fapt, este bine cunoscut faptul că urme de cîteva p.p.m. din aceste săruri metalice accelerează puternic dehidroclorurarea parafinelor clorurate.

Spectrele în IR ale parafinelor clorurate astfel stabilizate, care au suferit o încălzire în prezenţă de metale (fier + cupru), nu mai prezintă în jur de 1 600 cm^{-1} absorbţia caracteristică pentru dublele legături conjugate, ci o bandă, în jur de 1 660 cm^{-1}, datorată — după toate aparenţele — legăturilor duble. Aceasta demonstrează că s-au evitat secvenţele de duble legături conjugate răspunzătoare de coloraţie.

Modul de lucru pentru prepararea stabilizatorului este următorul: la o soluţie metanolică de $MgCl_2$, n CH_3OH cu 13,6% $MgCl_2$ se adaugă un ulei de soia epoxidat. După eliminarea metanolului în exces, se obţine stabilizatorul, care se foloseşte într-o doză de circa 1,5% în greutate în raport cu parafina clorurată, ceea ce corespunde la un conţinut efectiv de magneziu de 100 p.p.m.

Eficacitatea acestui stabilizator poate fi pusă în evidenţă în două moduri: primul, prin observarea

* Comunicare prezentată la cel de al 39-lea Congres de chimie industrială, 7—11 sept., 1970, Bucureşti.

** Alaiflex şi Ribeclor sînt mărcile comerciale ale produşilor din această familie de compuşi, fabricaţi de Uzina de produse chimice Pechiney Saint-Gobain.

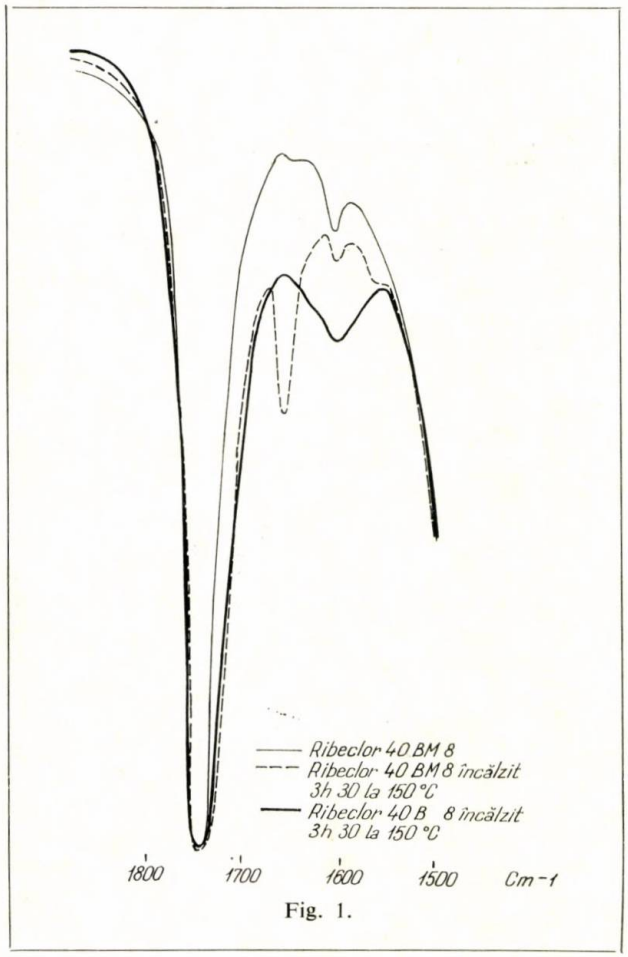


Fig. 1.

apariției înnegririi atunci cînd are loc încălzirea parafinei clorurate în prezența metalelor, cel de-al doilea prin atacul metalelor așezate în contact cu cloroparafina caldă.

În primul caz se poate apela la următorul test: într-o eprubetă se introduc 25 cm³ de parafină clorurată, 1 g de șpan de oțel, tratat în prealabil prin două spălări cu tricloretilenă urmate de o imersare timp de 30 min în acid clorhidric 1 la 2 N, de o spălare cu apă distilată, de o clătire cu acetonă și de o uscare în azot.

Eprubeta este apoi încălzită la o temperatură de 150°C cu barbotare de aer uscat, la un debit de 2 l/h. Se notează timpul în care apare o înnegrire a parafinei clorurate; această operație devine mai precisă dacă se notează momentul apariției componentei albastre, în cursul observării cloroparafinei cu colorimetrul Lovibond. Rezultatele obținute cu Ribeclor 40 sînt regrupate în tabela 1.

Tabela 1

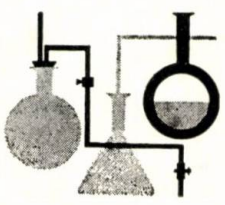
Durata, h	Colorație Lovibond (celulă de 10 mm cale optică)	
	Ribeclor 40 B 8 (*a*)	Ribeclor 40 BM 8 (*b*)
0,5	60,9 J + 15,5 R + 10,4 B	6,7 J + 1,6 R
1	—	20 J + 3,8 R
2	—	30 J + 5,4 R
3	—	30 J + 9,6 R
4	—	30 J + 9,8 R
5	—	60 J + 12,0 R
6	—	24 J + 24 R + + 3 B

a : Stabilizare cu ulei epoxidat.
b : Stabilizare cu ulei epoxidat și 100 p.p.m. de Mg.

Un test analog este folosit în prezență de șpan de zinc, dar temperatura este adusă la 125°C. În acest caz stabilitatea la înnegrire trece de la o oră, pentru o parafină clorurată stabilizată cu un derivat epoxidat (Ribeclor 40 B 8), la 3,5 ore, pentru Ribeclor 40 BM 8.

Cel de-al doilea tip de test constă în măsurarea uzurii unor plăcuțe metalice imersate în parafina clorurată încălzită. Astfel, uzura unei plăcuțe de zinc, în două ore, este redusă cu circa 40%, folosind Ribeclor 40 BM 8 în loc de o parafină clorurată obișnuită, conținînd aceeași cantitate de ulei epoxidat.

În concluzie, se dispune de un sistem de stabilizare corespunzător celorlalți stabilizanți (anti U—V etc), care permite să se lărgească cîmpul de utilizare al cloroparafinelor. Principalele aplicații ale acestui procedeu de stabilizare se situează în următoarele domenii: cel al lubrificării, unde parafinele clorurate utilizate ca aditivi de presiune mare se găsesc în mod natural în contact cu fierul sau cu aliaje de cupru, cel al cablurilor, unde parafinele clorurate care servesc de plastifiant pentru PVC sînt așezate în contact cu conductoarele de cupru și cu întăriturile din lame de zinc și, în sfîrșit, cel al ignifugării.



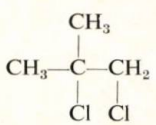
S. Mager

REZONANŢA MAGNETICĂ NUCLEARĂ. APLICAŢII ÎN CHIMIA ORGANICĂ. III*

9. Despicarea semnalelor. Cuplajul spin-spin. Constanta de cuplare

Pe lîngă poziţia şi intensitatea semnalelor, o caracteristică de mare importanţă şi valoare în spectroscopia R.M.N. o reprezintă *despicarea semnalelor*, adică scindarea unora dintre acestea în grupuri de maxime de absorbţie, denumite (după numărul lor) dubleţi, tripleţi, qvadrupleţi, multipleţi. Această despicare a semnalelor, reprezentînd structura fină a spectrelor R.M.N., poate fi pusă în evidenţă numai cu ajutorul unei aparaturi cu o putere de rezoluţie suficient de mare.

Cauza apariţiei acestui fenomen rezidă în schimbările survenite în cîmpul magnetic total al unui nucleu, datorită aşa-numitului *cuplaj spin-spin*. Acest cuplaj, care cauzează despicarea semnalelor, se realizează numai între protoni neechivalenţi, atunci cînd aceştia sînt situaţi pe acelaşi atom de carbon sau pe atomi de carbon adiacenţi. Un exemplu ilustrativ în acest sens îl oferă spectrul 1,2-diclor-2-metilpropanului (doi singleţi în raportul 3/1 = 6/2),

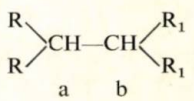


în care nu se observă cuplare (despicare) între cei şase protoni metilici şi nici între aceştia şi cei doi protoni metilenici, deoarece, nefiind fixaţi pe atomi adiacenţi, spinii lor nu se influenţează în măsura în care spectroscopia R.M.N. să poată sesiza diferenţierile.

În cazul prezenţei legăturilor π şi a conjugării acestora pot să survină, însă, şi cuplări între protonii situaţi mai departe unul de altul, aşa cum se va arăta în continuare pentru cazul protonilor situaţi pe atomi de carbon neadiacenţi în molecula benzenului, furanului, compuşilor vinilici.

Despicarea provocată de un proton. Despicarea semnalelor R.M.N. apare, aşa cum s-a arătat, ca rezultat al diferenţierilor ce survin în stările energetice ale unui proton datorită influenţei unui alt proton vecin şi neechivalent. Spinul acestuia din urmă poate să aibă o orientare paralelă sau antiparalelă în raport cu primul şi cu cîmpul magnetic aplicat. Orientarea paralelă a protonului despicant cu direcţia cîmpului determină, la nivelul protonului despicat, apariţia unui cîmp puţin mărit, astfel că pentru jumătate din molecule maximul de absorbţie se produce mai devreme, la cîmpuri puţin mai joase. Orientarea opusă reduce intensitatea cîmpului la nucleul ce absoarbe radiaţia, astfel că maximul de rezonanţă apare pentru cealaltă jumătate a moleculelor ceva mai tîrziu, la cîmpuri puţin mai înalte. Aşadar rezultatul îl reprezintă apariţia în spectru a două maxime situate simetric faţă de maximul iniţial (fără considerarea despicării), formînd un dublet simetric de tipul 1:1. Intensitatea celor două maxime ale dubletului este egală cu intensitatea maximului singletului corespunzător absenţei cuplării. Distanţa dintre cele două linii ale dubletului (sau, în general, dintre liniile unui multiplet) reprezintă o măsură a eficacităţii cuplării şi poartă numele de *constanta de cuplare J* (fig. 17).

Considerînd cazul concret al interacţiunii a doi protoni neechivalenţi (a şi b) aparţinînd unei configuraţii de tipul:



şi recurgînd la relaţia:

$$E = -g \cdot \mu_n \cdot m_I \cdot H_0$$

care, dacă se ia în considerare şi ecranarea (16), devine:

$$E = -g \cdot \mu_n \cdot m_I \cdot (1 - \sigma) H_0, \qquad (21)$$

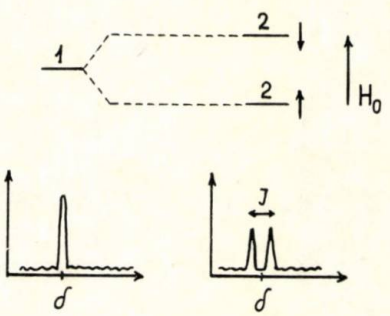


Fig. 17. Despicarea nivelului energetic al protonului necuplat (1) în două niveluri energetice (2).

* Nota II. S. Mager. În: Rev. chim. **21**, nr. 12, 1970, p. 737.

se poate calcula energia cuplării a doi protoni cu constante de ecranare diferite (σ_1 și σ_2):

$$E = -g\mu_n \cdot m_{I,1} \cdot (1 - \sigma_1)H_0 - g\mu_n \cdot m_{I,2} \cdot (1 - \sigma_2)H_0 + Jm_{I,1} \cdot m_{I,2} \quad (22)$$

Ultimul termen al ecuației (22), în care J este constanta de cuplare, se datorește cuplării nucleelor ($m_{I,1}$ și $m_{I,2} = \pm 1/2$).

Luîndu-se în considerare orientările posibile ale spinilor nucleari (↑↑, ↑↓, ↓↑ și ↓↓), energiile asociate fiecărei stări vor avea valorile:

pentru ↑↑ $E_1 = -1/2\, g\mu_n (1 - \sigma_1)H_0 - 1/2\, g\mu_n (1 - \sigma_2)H_0 + J/4$

pentru ↑↓ $E_2 = -1/2\, g\mu_n (1 - \sigma_1)H_0 + 1/2\, g\mu_n (1 - \sigma_2)H_0 - J/4$

pentru ↓↑ $E_3 = +1/2\, g\mu_n (1 - \sigma_1)H_0 - 1/2\, g\mu_n (1 - \sigma_2)H_0 - J/4$

pentru ↓↓ $E_4 = +1/2\, g\mu_n (1 - \sigma_1)H_0 + 1/2\, g\mu_n (1 - \sigma_2)H_0 + J/4.$

Tranzițiile permise sînt cele pentru care $\Delta m = \pm 1$, adică acelea pentru care doar un singur nucleu își schimbă spinul. Pentru primul proton sînt admise tranzițiile între stările energetice E_1 și E_3 și între E_2 și E_4. Variația de energie va fi, deci:

$$E_3 - E_1 = g\mu_n (1 - \sigma_1)H_0 - J/2;$$

$$E_4 - E_2 = g\mu_n (1 - \sigma_1)H_0 + J/2.$$

Pentru celălalt proton tranzițiile admise au loc între stările E_1 și E_2 și între E_3 și E_4. Variațiile de energie au, deci, valorile:

$$E_2 - E_1 = g\mu_n (1 - \sigma_2) - J/2;$$

$$E_4 - E_3 = g\mu_n (1 - \sigma_2) + J/2.$$

În absența cuplajului nuclear fiecare proton provoacă un singur semnal (fig. 18 a). Luîndu-se în considerare cuplajul, apar două posibilități de tranziții admise pentru fiecare proton, și în locul celor două maxime de absorbție care ar apărea în lipsa cuplării (fig. 18 *a*), se observă apariția celor două dublete caracteristice, cu intensitatea 1:1 (fig. 18 *b*). Distanța dintre liniile grupei reprezintă constanta de cuplare J, iar distanța dintre grupele de linii, diferența deplasărilor chimice $(\delta_1 - \delta_2)$.

Modelul prezentat în figura 18 ca și toate cele ce se vor discuta în continuare, corespund doar cazului

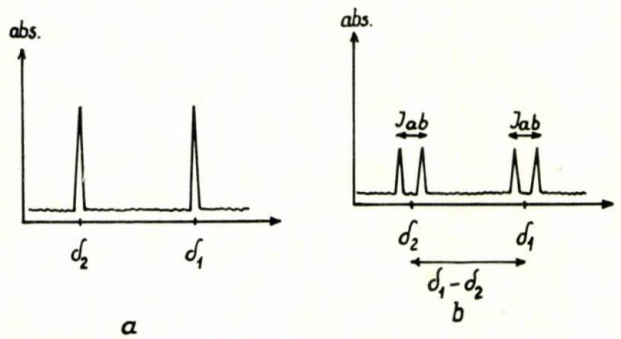


Fig. 18. Semnale R.M.N. pentru doi protoni neechivalenți necuplați *(a)* și cuplați *(b)*.

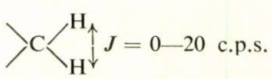
în care raportul $\frac{\delta_1 - \delta_2}{J} > 10$, deci cazului în care diferența dintre deplasările chimice ale protonilor ce interacționează sînt mult mai mari decît valorile constantei de cuplare. Pentru acest caz, fenomenul care trebuie luat în considerare este așa-numita *despicare spin-spin de ordinul I*. O complicație suplimentară în aspectul spectrelor R.M.N. (intensificarea multiplificării maximelor) poate fi adusă de așa-numita *despicare spin-spin de ordinul II*, care depinde de o serie de factori complecși și care nu va fi luată în discuție.

Constanta de cuplare J, spre deosebire de deplasarea chimică δ, este independentă de valoarea cîmpului aplicat H_0, ea depinzînd de raportul magnetogiric δ al protonilor ce participă la cuplare, precum și de relațiile structurale ale grupelor de protoni luați în considerare.

Faptul că valoarea constantei de cuplare nu depinde de intensitatea cîmpului magnetic aplicat are o mare importanță practică, oferind posibilitatea diferențierii unui dublet față de doi singleți apropiați. Într-adevăr, mărind intensitatea cîmpului aplicat, dacă cele două maxime aparțin unui dublet, distanța între ele nu se va modifica (J independent de H_0), pe cînd dacă ele reprezintă doi singleți cu deplasări chimice foarte apropiate, mărirea intensității cîmpului duce la depărtarea corespunzătoare a singleților (δ proporțional cu H_0).

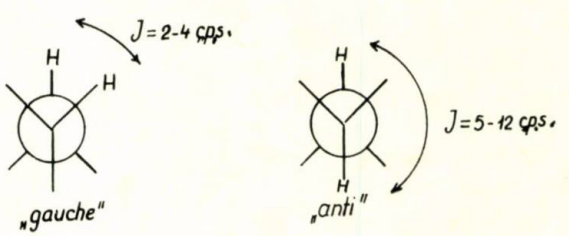
Valorile constantelor de cuplare se măsoară în cicli/s (c.p.s.), ele putînd varia între 0 și 20 c.p.s., mai ales în funcție de distanța și relațiile dintre protonii cuplați, așa după cum reiese din exemplele următoare:

Pentru *protonii geminali* J variază cu unghiul de legătură de la 0 c.p.s. pentru 125° la 20 c.p.s. pentru 105°; în majoritatea cazurilor:

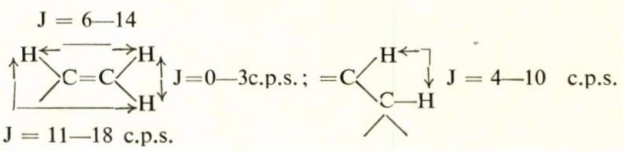


$J = 10—15$ c.p.s.

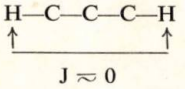
Pentru *protonii vicinali*, J variază cu unghiul diedru:



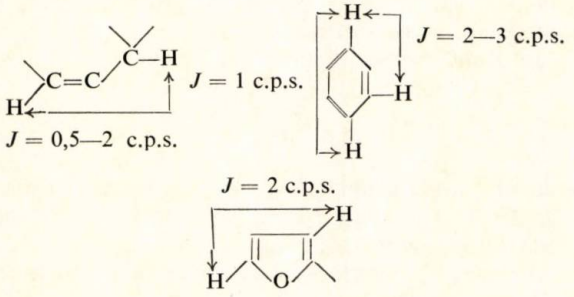
Pentru *protonii vinilici*, valorile variază în funcție de poziția față de dubla legătură:



Pentru protonii mai îndepărtați din hidrocarburi saturate valorile sînt practic nule (sub 0,4 c.p.s. care reprezintă limita de rezoluție a metodei):



În cazul existenței legăturilor multiple și, mai cu seamă, al conjugării acestora, constantele de cuplare au valori mai mari și pot apărea și pentru cuplări ale protonilor aflați pe atomi de carbon neadiacenți, așa după cum se observă din exemplele:



În cazul compusului $H_3C—C{\equiv}C—C{\equiv}C—C{\equiv}{\equiv}C—CH_2X$ a fost observată o slabă cuplare chiar peste nouă legături.

Mecanismul cuplării spinilor nucleari este reprezentat pentru substanțele solide, în primul rînd, de o *interacțiune directă spin-spin*, ce poate fi asimilată cu interacțiunea dintre doi magneți, care pot avea unul față de altul orientări paralele sau antiparalele. Acest mecanism, de primă importanță în solide, nu are eficiență în lichide și gaze, unde moleculele lipsite de o orientare precisă se pot mișca mult mai liber, astfel încît toate interacțiunile spin-spin directe tind să se anuleze. Pentru lichide acționează un mecanism de cuplare indirect, prin intermediul electronilor de legătură care cuplează spinii nucleari din aceeași moleculă de o manieră ce nu poate fi anulată prin agitația termică. Un exemplu simplu de cuplare a doi nuclei A și B este prezentat în figura 19 în care nucleele A și B sînt legate prin electronii lor a și b care gravitează pe o orbită moleculară comună.

Probabilitatea ca electronul a să se afle în preajma nucleului A este mai mare decît cea de a se afla în vecinătatea nucleului B, iar în ceea ce privește spinul său, din motive energetice, acesta va fi orientat opus spinului nuclear ($A\uparrow a\downarrow$). Conform principiului lui Pauli, electronii ce alcătuiesc legătura trebuie să aibă spinii antiparaleli ($a\downarrow b\uparrow$). Spinul nucleului B se va orienta, la rîndul său, antiparalel cu spinul electronului b ($b\uparrow B\downarrow$), în cazul stării energetice mai joase (mai stabile), sau paralel ($b\uparrow B\uparrow$) în cazul stării energetice mai înalte. Microdespicarea nivelurilor energetice corespunzătoare interacțiunii de cuplaj între nucleele A și B se datorește, deci, posibilității apariției a două niveluri energetice în funcție de împerecherea (starea energetică joasă, favorizată) sau neîmperechierea spinului nuclear B cu spinul său electronic b (fig. 20).

Esențial, din punctul de vedere al înțelegerii mecanismului de cuplare spin-spin prin intermediul electronilor de legătură, este faptul că un proton cu spinul într-o anumită direcție orientează spinii

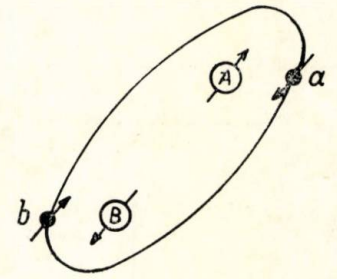


Fig. 19. Cuplajul spinilor nucleari prin electroni de legătură în cazul atomilor legați direct.

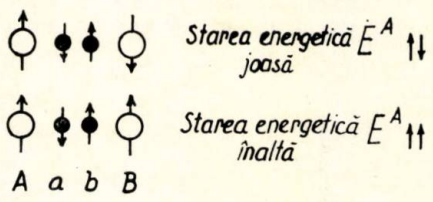


Fig. 20. Stări energetice în cazul cuplărilor a doi protoni.

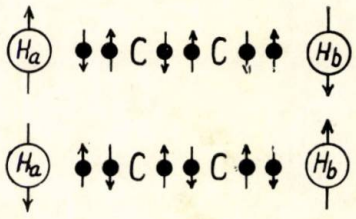
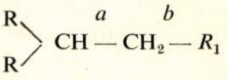


Fig. 21. Cuplajul spin-spin al protonilor prin intermediul electronilor de legătură.

electronilor de legătură, care, la rîndul lor, determină alți protoni să-și orienteze spinul. Ținînd cont de faptul că atomii de carbon nu posedă spin și reprezentînd numai cele două stări de energii joase (corespunzătoare lui $E^A\uparrow\downarrow$ din fig. 20), se observă din figura 21 cum spinul nucleului H_a poate determina orientarea spinului nucleului H_b prin intermediul electronilor de legătură.

Despicarea provocată de doi protoni echivalenți. Absorbția protonului care suferă influența a doi protoni vecini este afectată de orientarea relativă a spinilor acestora în cîmpul magnetic aplicat. În acest caz există patru posibilități de orientare relativă a spinilor celor doi protoni, dintre care două echivalente, toate la fel de probabile. În permanență protonul ce suferă despicarea simte în mod egal oricare dintre cele trei cîmpuri apărute prin cuplare, astfel că semnalul său va fi despicat în trei maxime egal distanțate (conform valorii lui J), formînd un *triplet* cu intensitățile relative 1:2:1, care reflectă probabilitatea dublă de acțiune a celor două combinații de spin echivalente (fig. 22).

Considerînd cazul concret al unei constelații de forma:



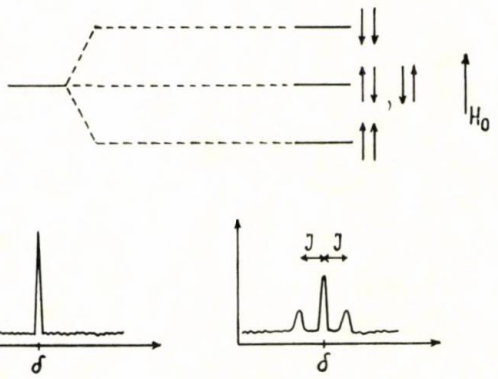


Fig. 22. Despicarea nivelurilor energetice şi a semnalelor provocată de doi protoni echivalenţi.

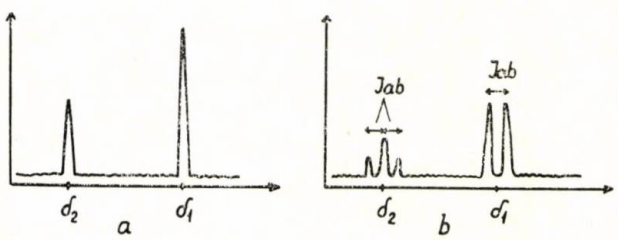


Fig. 23. Semnale R.M.N. pentru configuraţii de tipul $\rangle CH - CH_2 -$

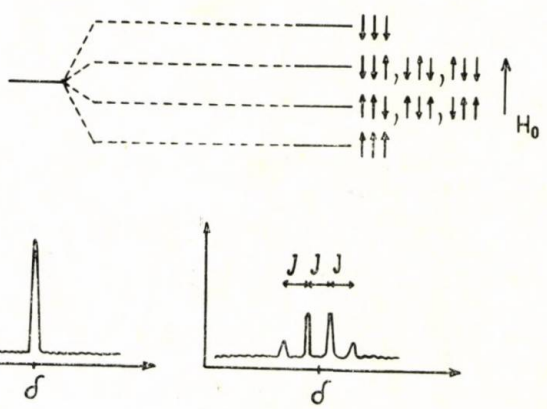


Fig. 24. Despicarea nivelurilor energetice şi a semnalelor provocată de trei protoni echivalenţi.

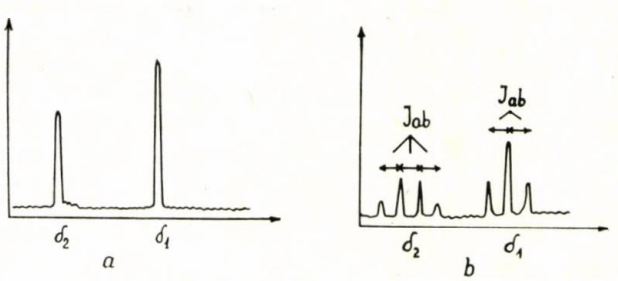


Fig. 25. Semnale R.M.N. pentru configuraţii de tipul $-CH_2-CH_3$.

în locul a două maxime cu intensitatea relativă 1:2 (fig. 23 *a*), care ar apărea în spectru în lipsa cuplării, se observă apariţia unui sistem dublet-triplet (fig. 23 *b*) în care dubletul este de tipul 1:1, iar tripletul de tipul 1:2:1.

Datorită liberei rotaţii a legăturilor $-CH-CH_2-$ interacţiunea dintre protonii de tip *a* şi *b* este adusă la aceeaşi valoare medie, astfel încît valoarea constantei de cuplare J_{ab} este aceeaşi între ambii protoni de tipul *b* şi *a*. Situaţia se schimbă, bineînţeles, în cazul existenţei unei rotaţii restrînse.

Despicarea provocată de trei protoni echivalenţi duce la apariţia unui cvartet de tipul 1:3:3:1, aşa cum se vede din figura 24.

În cazul unei configuraţii de forma:

$$R - \overset{a}{CH_2} - \overset{b}{CH_3}$$

în locul a două semnale cu raportul intensităţilor 2:3 (fig. 25 *a*) apare un sistem qvartet-triplet de tipul 1:3:3:1, respectiv 1:2:1 (fig. 25 *b*).

Aplicînd o notaţie în care spinii se notează cu α şi β (de exemplu $\alpha = \uparrow = 1/2$ şi $\beta = \downarrow = -1/2$), cele opt combinaţii posibile ale spinilor din figura 24 devin: $\alpha\alpha\alpha$ (cu spin total 3/2), $\alpha\alpha\beta$, $\alpha\beta\alpha$ şi $\beta\alpha\alpha$ (spin total 1/2), $\beta\alpha\alpha$, $\beta\alpha\beta$ şi $\alpha\beta\beta$ (spin total $-1/2$) şi $\beta\beta\beta$ (spin total $-3/2$), dintre care cele cu spinul total $+1/2$ şi $-1/2$ au o probabilitate triplă de realizare în raport cu celelalte două ($+3/2$ şi $-3/2$). Presupunînd cuplarea protonilor din grupa $-CH_3$ ca avînd loc separat cu fiecare proton din grupa $-CH_2$ şi apoi considerînd, în acelaşi mod, despicarea protonilor $-CH_2$ de către cei din gruparea CH_3, se poate înţelege şi mai uşor aspectul celor două grupuri de maxime cu raportul înălţimilor 1:3:3:1 şi 1:2:1 (fig. 26).

Ca şi în cazurile precedente, spaţiile dintre picurile din interiorul unui multiplet sînt identice cu cele dintre picurile celuilalt multiplet (aceeaşi constantă de cuplaj *J*). Acest fapt uşurează identificarea multipleţilor cuplaţi (în cazul spectrelor care conţin un număr mai mare de multipleţi), respectiv identificarea protonilor adiacenţi care se influenţează reciproc.

Generalizarea celor prezentate anterior în legătură cu cuplarea protonilor sau a sistemelor de protoni neechivalenţi arată că *p* nuclee echivalente provoacă despicarea unui proton sau grup de protoni echivalenţi în $p + 1$ linii*, ei înşişi fiind despicaţi în $q + 1$ linii, dacă grupul cuplat conţine *q* nuclei echivalenţi. În ceea ce priveşte intensitatea relativă a liniilor multipleţilor, aceasta este dată de coeficienţii obţinuţi prin dezvoltarea binomului $(a + b)^p$ sau, mai simplu, cu ajutorul triunghiului lui Pascal:

$p =$	0				1			singlet 1 ·
	1			1		1		dublet 1:1 ·
	2		1		2		1	triplet 1:2:1 ·
	3		1		3	3	1	cuartet 1:3:3:1 ·
	4	1		4		6	4	1 cvintet 1:4:6:4:1 ·
	5	1	5		10	10	5	1 sextet 1:5:10:10:5:1 ·
	6	1	6	15	20	15	6	1 heptet 1:6:15:20:15:6:1 ·

* De fapt, în $2.I\,(p + 1)$ linii pentru cazul general al oricărui nucleu, unde *I* este numărul cuantic de spin nuclear.

În cazul multipleților (de exemplu la heptet), practic cele două linii extreme sînt dificil de observat, datorită intensității lor reduse (1:20 din intensitatea liniei celei mai intense).

Simetria ideală a multipleților (riguros exactă doar în cazurile cînd $\delta_1 - \delta_2 \gg J$), stabilită cu ajutorul triunghiului lui Pascal (fig. 27 *a*), nu se regăsește în realitate exact sub această formă, ci sub o formă mai mult sau mai puțin modificată (fig. 27 *b*), așa după cum reiese din figura 27.

Picurile interioare (mai aproape de ceilalți multipleți cu care sînt cuplate) cîștigă puțin în intensitate pe seama celor exterioare, astfel că modelele prezentate *(b)* pot fi de mare ajutor în interpretarea spectrelor, atunci cînd se stabilește împerecherea multipleților cuplați; se poate ști cu precizie în care direcție a spectrului (spre cîmpuri mai joase sau mai înalte) trebuie căutat multipletul cuplat cu cel în cauză.

Așa cum s-a mai arătat, toate spectrele și regulile referitoare la structura acestora sînt valabile pentru cazurile în care $(\delta_1 - \delta_2)/J > 10$. În mod convențional, pentru cazurile în care diferența dintre deplasările chimice este mare, se folosește, pentru cele două nuclee cuplate, notația AX (H_A,H_X), iar pentru nucleele cu deplasări chimice apropiate notația AB (H_A,H_B).

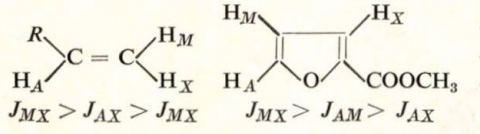
Diferența dintre modelul de cuplare a nucleelor AB și AX rezultă din compararea spectrelor din figura 28.

În cazul spectrului pentru modelul de cuplare AB, valoarea deplasărilor chimice δ_1 și δ_2 nu mai este dată exact de mijlocul distanței dintre picurile dubletului (ca în cazul AX). Modelele simple ale intensităților și distanțelor dintre picurile din multipleți nu se mai respectă, astfel că pentru cazul A_2B ($H_AH_AH_B$), de exemplu, în loc de obișnuitul dublet-triplet (pentru A_2X) se obține un spectru complicat de nouă linii, de tipul celui din figura 29.

Acest model complex se datorește intervenției despicării spin-spin de ordinul II.

Despicarea provocată de interacțiunea a trei protoni neechivalenți (H_A, H_M, H_X) se manifestă prin apariția unui model deosebit de multipleți, respectiv a trei cuartete (de fapt trei grupe de cîte două perechi) de tipul 1:1:1:1, a căror origine este ușor de înțeles din figura 30.

În cazul interacțiunii a trei protoni neechivalenți care se cuplează fiecare cu fiecare, vor exista trei constante de cuplare J_{AM}. J_{AX} și J_{MX}. Astfel de modele de multipleți sînt caracteristice interacțiunilor a trei protoni vinilici sau a celor din molecula unui inel furanic monosubstituit:



$J_{MX} = 7$ cps.
$J_{AM} = 4$ cps.
$J_{AX} = 2$ cps.
(pt. furan)

Cuartetul 1:1:1:1, caracteristic cuplajul $A.M.X.$, trebuie diferențiat de cuartetul 1:3:3:1 provocat de cuplajul de tip A_3X. Din figura 30 se observă cu ușurință că în cazul în care H_A și H_M ar fi echivalenți, $J_{AM} = J_{AX}$ și cvartetul de tip 1:1:1:1 s-ar transforma

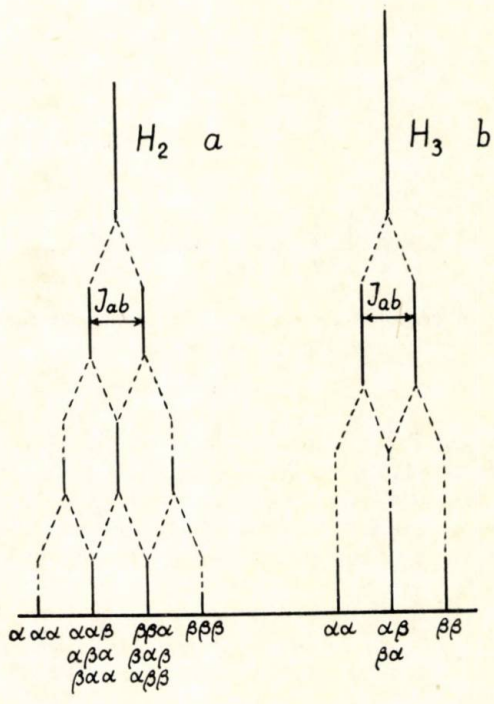


Fig. 26. Modelul de cuplare qvartet-triplet cu intensitățile 1:3:3:1 și 1:2:1.

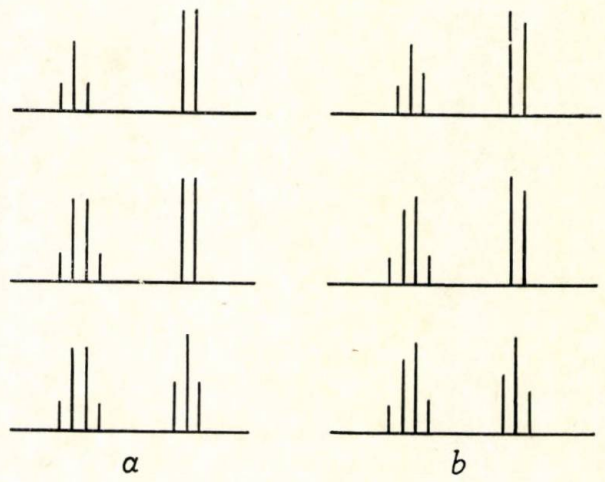


Fig. 27. Simetria ideală *(a)* și reală *(b)* a modelelor de cuplare.

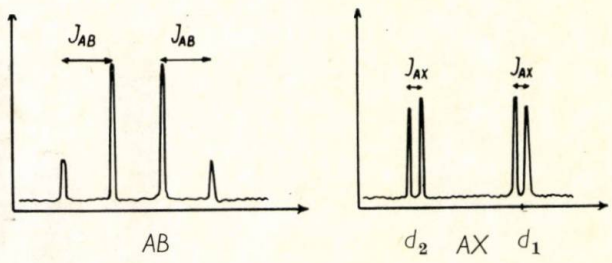


Fig. 28. Diferențieri în cuplare în funcție de valoarea raportului $\delta_1 - \delta_2/J$.

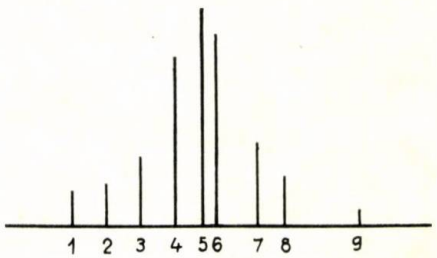


Fig. 29. Model de cuplare datorit intervenției despicării spin-spin de ordinul II.

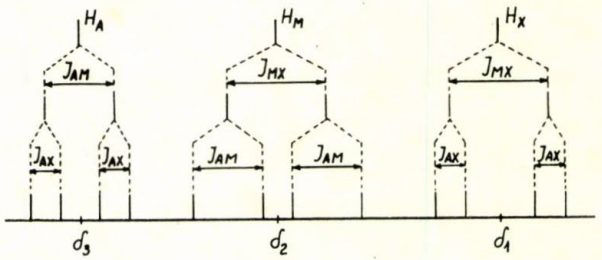
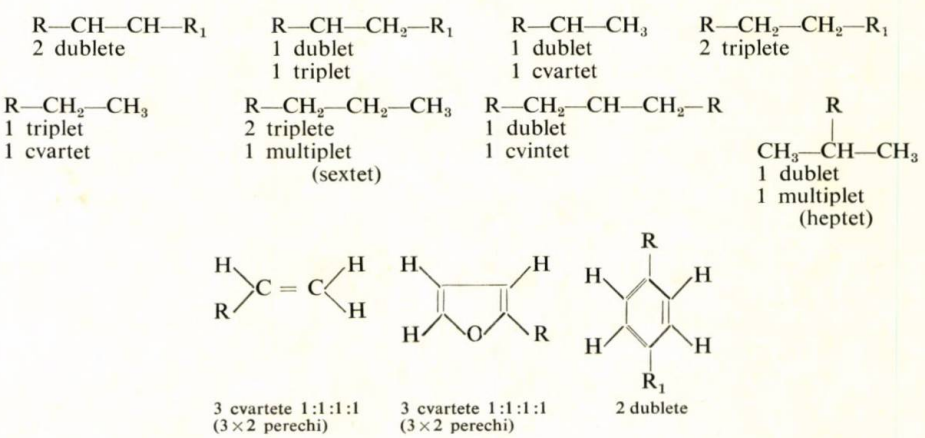
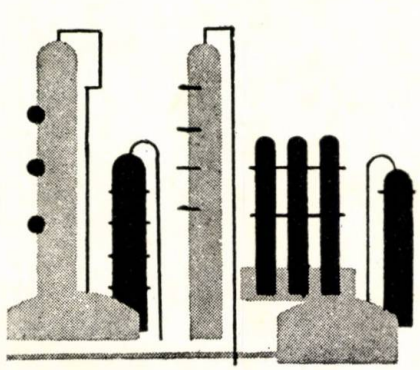


Fig. 30. Model de despicare provocat de interacțiunea a trei protoni neechivalenți.

în tripletul 1:2:1, caracteristic cuplajului A_2X, cu o singură constantă de cuplaj (J_{AX}), prin fuzionarea celor două linii din mijloc într-o singură linie de intensitate dublă; celelalte două cvartete dinspre cîmpul de jos s-ar transforma și ele într-un singur dublet 1:1.

Recapitulînd cele prezentate în legătură cu problema cuplajului spin-spin, care duce la despicarea semnalelor R.M.N., și referindu-ne doar la efectele cuplajului spin-spin de ordinul *I*, se pot prezenta cîteva dintre cele mai reprezentative sisteme de protoni la care se manifestă cuplajul:

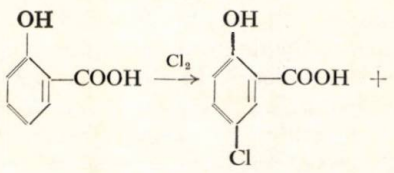




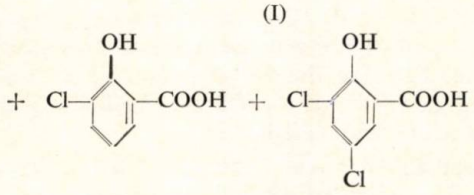
Virginia Bănulescu, O. Rădulescu, Ecaterina Mihalaş

CONTRIBUŢII LA STUDIUL PURIFICĂRII ACIDULUI 5-CLORSALICILIC

Acidul 5-clorsalicilic, intermediar preţios în sinteza unor produse cu acţiune biologică [1,2,3], se obţine cel mai avantajos prin clorurarea directă a acidului salicilic cu clor gazos [4]. Această reacţie duce, de obicei, la obţinerea produsului principal — acidul 5-clorsalicilic (I) — alături de alţi doi produşi secundari, acidul 3-clorsalicilic (II) şi acidul 3,5-diclorsalicilic (III) [4,5]:



(I)



(II) (III)

Date recente din literatura de specialitate [4] stabilesc condiţiile optime pentru obţinerea acidului 5-clorsalicilic prin clorurarea acidului salicilic cu clor gazos: mediul de reacţie acid acetic glacial, raport molar Cl_2/acid salicilic de aproximativ 1:1, interval de temperatură 70—80°C şi izolarea produsului prin diluare cu apă (70°C), răcire lentă şi filtrare.

Transpunerea metodei recomandate în condiţii industriale a dus în mod constant la obţinerea unui acid 5-clorsalicilic impurificat cu 5—10% acid 3-clorsalicilic şi cu aproximativ 0,5% acid 3,5-diclorsalicilic.

Metodele indicate în literatură pentru purificarea acidului 5-clorsalicilic sînt laborioase şi ineficace; ele se bazează pe recristalizări repetate din apă [5,6,7] şi din cloroform [8,9] sau pe recristalizări simple din sisteme alcool etilic — apă sau alcool metilic — apă [8,10]. Acestea din urmă au însă inconvenientul apariţiei unor reacţii de esterificare parţială a acizilor clorsalicilici [8].

Pe baza datelor de literatură existente, privitoare la solubilităţile acestor derivaţi în diverşi solvenţi, s-au efectuat încercări de purificare a acidului 5-clorsalicilic în solvenţii aleşi. Datele de solubilitate orientative, la temperatura ordinară, ale celor trei derivaţi cloruraţi ai acidului salicilic, indicate în literatură, în diverşi solvenţi uzuali, sînt prezentate în tabela 1.

Existenţa unei diferenţe favorabile de solubilitate a acizilor 3- şi 5-clorsalicilici în acid acetic a dus de la început la ideea efectuării unor încercări de recristalizare a acidului 5-clorsalicilic din acid acetic, eventual în soluţie apoasă.

În tabela 2 sînt prezentate rezultatele purificărilor în acid acetic de diferite concentraţii, variind între 20 şi 50%.

Rezultatele studiului prezentat au demonstrat că eficacitatea purificării creşte o dată cu creşterea concentraţiei soluţiei de acid acetic de la 20 la 50%. În acid acetic de 50%, se poate purifica în condiţii optime un acid 5-clorsalicilic cu un conţinut de maximum 8—10% acid 3-clorsalicilic.

Practic, s-a lucrat cu un raport acid 5-clorsalicilic/acid acetic 50% de 33 g/100 ml, prin dizolvarea acidului 5-clorsalicilic în soluţia de acid acetic 50%, la temperatura de 80—90°C, urmată de răcirea treptată a soluţiei pînă la temperatura de 25—30°C şi de separarea produsului purificat prin filtrare. Se obţin randamente de 88—90%.

Soluţiile-mume rezultate în urma purificării unui acid 5-clorsalicilic, cu un conţinut de aproximativ 5% acid 3-clorsalicilic, se pot recircula ca atare la încă două şarje consecutive de purificare a acidului 5-clorsalicilic, impurificat cu acelaşi procent de acid 3-clorsalicilic. În acest fel, puritatea produşilor obţi-

Tabela 1

Nr. crt.	Derivat acid salicilic / Solvent	Alcool etilic	Cloroform	Apă 20°C	Acid acetic	Bibliografie
1	Acid 5-clorsalicilic	solubil	solubil	insolubil	solubil	[11]
2	Acid 3-clorsalicilic	solubil	solubil	insolubil	foarte solubil	[11,12]
3	Acid 3,5-diclorsalicilic	solubil	solubil	insolubil	—	[13]

Tabela 2

Nr. crt.	Conținut impurități în acid 5-clorsalicilic brut, %		Concentrație acid acetic, %	Concentrație acid 5-clorsalicilic brut în solvent, g/100 ml	Conținut impurități în acid 5-clorsalicilic purificat, %		Randament,
	acid 3-clorsalicilic	acid 3,5-diclorsalicilic			acid 3-clorsalicilic	acid 3,5-diclor salicilic	
1	8—10	—	20	33	6—7	—	91
			35	33	4—5	—	89
			50	33	3	—	87
2	5—6	aproximativ, 0,5	20	33	3—4	—	91
			35	33	2—3	—	89
			50	33	1	—	87

Tabela 3

Nr. crt.	Conținut acid 3-clorsalicilic în acid 5-clorsalicilic brut, %	Solvent	Conținut acid 3-clorsalicilic în acid 5-clorsalicilic, purificat, %	Randament, %
1	5—6	Acid acetic 50%	1—2	88
2	5	Soluții mume 1	1—2	90
3	5	Soluții mume 2	2,5	91—92

nuți se păstrează în limite convenabile, iar economicitatea procedeului crește substanțial.

Utilizarea acidului acetic 50% pentru purificarea acidului 5-clorsalicilic de izomerul 3-clorsalicilic este convenabilă; ea permite obținerea unui acid 5-clorsalicilic cu puritate de 98—99% și cu randamente medii de 90%.

În cazurile în care clorurarea acidului salicilic se efectuează în condițiile specificate [4], acidul 3,5-diclorsalicilic apare în cantități mici (maximum 0,5%) și, prin purificarea acidului 5-clorsalicilic în acid acetic 50%, scade sub limite dozabile.

Nerespectarea indicațiilor pentru condițiile optime de reacție, mai ales în ceea ce privește raportul molar clor/acid salicilic, eventuale mici depășiri — frecvente în condiții industriale — ale acestui raport, pot duce la creșterea conținutului în acid 3,5-diclorsalicilic pînă la valori de aproximativ 10%.

Rezultatele obținute în urma încercărilor de purificare a unui acid 5-clorsalicilic brut, cu un conținut de 10—12% acid 3,5-diclorsalicilic, sînt prezentate în tabela 4.

Încercările prezentate au arătat că cloroformul este solventul cel mai eficace pentru purificarea unui acid 5-clorsalicilic, bogat în acid 3,5-diclorsalicilic. Randamentele de purificare sînt de circa 70%.

Tabela 4

Nr. crt.	Solvent	Concentrație acid 5-clorsalicilic brut în solvent, %	Conținut acid 3,5-diclorsalicilic		Randament de purificare, %
			inițial	final	
1	Apă	2	10—12	8	98
2	Alcool metilic-				
3	apă	30	10—12	10	98
	Alcool etilic-apă	30	10—12	8—10	92
4	Cloroform	5	10—12	3	70
5	Acid acetic 50%	30	10—12	10	90
6	Clor-benzen	20	10—12	10	93

Pentru dozarea acizilor 3-clorsalicilic și 3,5-diclorsalicilic, prezenți ca impurități în acidul 5-clorsalicilic brut și purificat, s-au utilizat determinări analitice complexe: cromatografie în strat subțire, spectrofotometrie de absorbție în I.R., determinări de puncte de topire *.

Determinarea cantitativă a acidului 3,5-diclorsalicilic existent în acidul 5-clorsalicilic brut s-a efectuat prin cromatografie în strat subțire. S-au utilizat plăci cu Silicagel H activat la 120°C timp de o oră. Cromatoplăcile s-au developat ascendent de două ori consecutiv în eluant benzen:acid acetic = 90:15, uscînd plăcile la etuvă după fiecare developare. Valorile de R.f. caracteristice acizilor clorsalicilici s-au stabilit prin examinarea cromatoplăcilor în lumina U.V. Ele sînt de 0,74 pentru acid 3,5-diclorsalicilic, de 0,66 pentru acid 5-clorsalicilic și de 0,64 pentru acid 3-clorsalicilic.

Proporția de acid 3,5-diclorsalicilic existent în proba de studiat s-a făcut prin compararea intensității spoturilor corespunzătoare acestei impurități cu cea a spoturilor determinate de diferite cantități cunoscute de soluții-etalon. Metoda a permis dozarea acidului 3,5-diclorsalicilic în prezența acizilor 3-clorsalicilic și 5-clorsalicilic.

Determinarea cantitativă a acidului 3-clorsalicilic existent în acidul 5-clorsalicilic brut s-a realizat prin spectrofotometrie în I.R., pe un spectrofotometru de absorbție U.R. 10 Karl Zeiss Jena, înregistrările fiind făcute în domenii cuprinse între 700 și 800 cm^{-1}. Substanța a fost comprimată cu bromură de potasiu în concentrație de 1 mg /200 mg. Pentru determinările cantitative s-a utilizat banda de absorbție de la 755 cm^{-1}, caracteristică acidului 3-clorsalicilic.

Punctele de topire pentru acidul 5-clorsalicilic, indicate în literatură, sînt contradictorii. Ele variază între 160 [14] și 176°C [13, 15,16] fără indicații speciale asupra purității acestuia.

Determinări de puncte de topire efectuate pentru acidul 5-clorsalicilic impurificat cu diverse proporții de acid 3-clorsalicilic, respectiv 3,5-diclorsalicilic, au stabilit posibilitatea utilizării punctului de topire ca un criteriu riguros asupra purității produsului.

* Studiul analitic a fost efectuat de M. Sterescu, R. Simionovici, V. Tamaș și E. Mihalaș.

Tabela 5 prezintă corelația existentă între punctul de topire al acidului 5-clorsalicilic și conținutul său în impurități:

Tabela 5

Nr. crt.	Conținut de impurități în acid 5-clorsalicilic, %		Punct de topire, °C	Acid 5-clorsalicilic în produsul brut, %
	acid 3-clorsalicilic	acid 3,5-diclorsalicilic		
1	8—10	—	152—162	90
2	6—7	—	164—168	93
3	4—5	—	168—170	95
4	3	—	170—171	97
5	2—3	—	172—173	98
6	1—2	—	174—176	98—99
7	—	10—12	153—165	88
8	—	8	162—164	91,5
9	—	4	170—172	96
10	—	3	172—173	97,5
11	2—3	0,5—1	169—170	96
12	1—2	0,5—1	174—176	98

Punctul de topire al unui acid 5-clorsalicilic cu o puritate de 98—99% este de 174—176°C.

Concluzii

Pe baza datelor de solubilitate existente în literatură și a încercărilor de laborator s-a stabilit o metodă de purificare a acidului 5-clorsalicilic — obținut prin clorurarea acidului salicilic cu clor gazos — și produșii secundari ai reacției, acidul 3-clorsalicilic și acidul 3,5-diclorsalicilic, prin recristalizare din acid acetic 50% și respectiv din cloroform.

Bibliografie

1. Schraufstaetter, E., Meiser, W. şi Goennert, R. În: Z. Naturforsch, **166,** 1961, p. 95.
2. Wilder Smith, A. E. În: Arch. Pharm. **295,** 1962, p. 455.
3. Ciampa, G. În: Ann. Chim. (Rome), **54,** 1964, p. 975 cf. CA 62, 14 559a (1965).
4. Badea, V., Ambrus, I. şi Ionescu, M. În: Revista de chimie, **21,** nr. 2, 1970, p. 65.
5. Hübner, H., Brenken, O. În: Ber. dtsch. chem. Ges. **6** A, 1873, p. 174.
6. Leulier, H., Pinet, J. În: Bull. Soc. Chim. France, **41,** 1927, p. 1 362.
7. Hasse, G. În: Ber. dtsch. chem. Ges. **10,** 1877, p. 2 190.
8. Plazek, E. În: Roczniki Chem., **10,** 1930, p. 770.
9. Ledochowski, Z. În: Roczniki Chem. **36,** 1962, p. 827.
10. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, **5/3,** p. 702.
11. Heilbron, I. M. The dictionary of organic compounds, 1, p. 562.
12. Beilstein, **10,** 101, II. 61.
13. Chon, L. şi Schultze, F., În: Ber. dtsch. chem. Ges., **38,** 1905, p. 3 300.
14. * * * Brev. german BASF 137118- Friedlaender, **7, 126** (1901).
15. * * * Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, **13,** 1962, p. 91.
16. Rodd, E. H. Chemistry of carbon compounds, **III,** B., 1956, p. 767,

Conducte de sticlă neutră, cu diametrul de pînă la 50 mm și grosimea pereților pînă la 4 mm, teuri și coturi pentru aceste conducte, necesare în industria chimică, alimentară etc., livrează fără repartiție, pe bază de comenzi ferme

FABRICA DE STICLĂRIE—TURDA

JUDEȚUL CLUJ

V. Măcriş

RELAŢII ÎNTRE REGIMUL TEHNOLOGIC ŞI RANDAMENTE LA OBŢINEREA ETILENEI DIN MATERII PRIME ROMÂNEŞTI

În cursul procesului de piroliză a hidrocarburilor sau a fracţiunilor petroliere în vederea obţinerii etilenei, randamentele în etilenă şi de produse secundare variază în funcţie de natura materiei prime şi de regimul de lucru.

Ca materie primă pentru piroliză se poate utiliza o gamă largă de hidrocarburi gazoase (etan, propan, *n*-butan) fracţiuni petroliere lichide (benzină, petrol, motorină) şi ţiţei ca atare.

Utilizarea fracţiunilor petroliere lichide ca materie primă la piroliză are drept consecinţă obţinerea, pe lîngă etilenă şi propilenă, a unor produse secundare valoroase, ca butadienă, benzen, toluen, xileni.

În cazul utilizării fracţiunilor lichide, randamentele în etilenă variază şi în funcţie de compoziţia PONA a benzinelor folosite. Randamentele cele mai mari se obţin din benzine cu un conţinut ridicat de *n*-parafine. Izo-parafinele sînt mai recalcitrante la piroliză şi, de asemenea, la reacţia de ciclizare, ducînd la randamente mai scăzute în olefine şi în aromate. Ele duc la cantităţi importante de metan, prin ruperea lanţurilor laterale [1].

Prezenţa naftenelor şi a aromatelor în benzină are un efect negativ asupra randamentului în etilenă. Hidrocarburile naftenice favorizează însă formarea butadienei.

Alegerea materiilor prime trebuie să ţină seama de considerentele de mai sus, dar ea depinde în mare măsură de disponibilităţile de materii prime şi de preţul de achiziţie al acestora.

În tabela 1 se indică randamentele în produse de piroliză pentru materiile prime utilizate în două regimuri de piroliză: blînd şi sever. În regim de piroliză blînd, se urmăreşte obţinerea unor cantităţi maxime de propilenă. Pentru etan, utilizarea unui regim blînd nu duce la o creştere apreciabilă a producţiei de propilenă. De asemenea, pentru butan s-a indicat numai regimul sever, întrucît butanul nereacţionat nu poate fi izolat din fracţiunea C_4 în vederea recirculării lui decît cu multă greutate.

Se observă că pe măsura creşterii greutăţii moleculare a materiei prime supuse pirolizei randamentul în etilenă scade, iar cantităţile de produse secundare cresc. Cel mai mare randament în etilenă se obţine la piroliza fracţiunii C_{2+} recuperată din gazele de schelă, care conţin: 32% etan, 34% propan şi 27% C_{2+}. În cazul pirolizei etanului pur, randamentul în etilenă ajunge pînă la 70%.

Randamentul relativ scăzut în etilenă obţinut la piroliza rafinatului de la RC se explică prin conţinutul ridicat de izo-parafine (60—70% din totalul parafinelor).

Randamente apreciabile în butadienă (între 4 şi 5%) se obţin numai la piroliza fracţiunilor lichide în care caz rezultă şi cantităţi însemnate de benzină de piroliză bogată în aromate.

Regimul de lucru

Procesul de piroliză este caracterizat prin următorii parametri: raportul abur/materie primă, temperatura de intrare şi de ieşire din cuptor, timpul de contact în zona de reacţie, presiunea. El se stabileşte în funcţie de natura materiei prime şi de repartiţia ce se doreşte a se obţine în produsul de piroliză.

Între aceste mărimi există o strînsă interdependenţă, ele neputînd fi variate fiecare în parte decît între anumite limite. De exemplu, temperatura de ieşire din cuptor, pentru o materie primă dată, nu poate fi crescută peste o anumită valoare păstrînd

Tabela 1

RANDAMENTE ÎN PRODUSE DE PIROLIZĂ LA DIFERITE MATERII PRIME (% GREUTATE)

Materia primă	Fr. C_{2+}	Propan		*n*-Butan	Fr. $C_5 - C_6$		Rafinat RC		Benzină grea		Petrol	
Regim de piroliză	sever	blînd	sever	sever	blînd	sever	blînd	sever	blînd	sever	blînd	sever
Hidrogen	3,4	1,1	1,2	0,9	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7	0,8
Metan	19,4	27,9	28,3	25,6	16,0	17,8	13,5	15,2	12,6	14,6	10,4	13,2
Etilenă	54,4	37,3	42,3	36,2	30,4	32,5	24,2	28,0	23,3	26,1	20,6	24,2
Propilenă	11,1	23,8	20,1	14,4	18,4	16,7	17,9	14,9	15,4	13,5	16,1	11,9
Fracţiune C_4	5,2	1,7	1,8	7,5	8,8	8,4	10,2	9,5	11,6	10,6	8,5	8,5
Butadienă	1,4	0,9	1,2	2,1	4,2	4,8	4,3	4,5	4,0	4,2	4,7	5,0
Benzină de piroliză	5,8	8,1	5,9	13,3	23,2	20,8	29,2	26,2	24,2	20,4	27,7	25,6
Ulei combustibil	0,7	0,2	0,4	1,1	2,5	3,0	4,2	5,6	12,1	14,0	16,2	15,8

Tabela 2

CARACTERISTICILE MATERIILOR PRIME UTILIZATE ÎN CERCETĂRILE DE LABORATOR

CARACTERISTICI	Rafinat de la RC	Benzină grea	Petrol
Densitate la 15°C	0,710	0,810	0,825
Greutate moleculară medie	100	150	175
Factor de caracterizare	12,3	11,5	11,6
Conținut de hidrogen, % gr.	15,1	—	13,4
Temperatura medie de fierbere, °C	102	192	226
Distilație:			
— inițial	68	155	176
— 10%	78	180	197
— 50%	96	190	226
— 90%	139	210	245
— final	155	235	266
Analiza PONA (% greutate)			
C-olefine	lipsă	0,7	0,3
C-parafine	78,9	82,1	77,8
C-naftene	9,7	8,0	11,9
C-aromatice	11,4	9,2	10,0

același raport abur/materie primă, întrucît apar fenomene de cocsare a țevilor.

În vederea stabilirii regimului de lucru care să conducă la randamente optime în ceea ce privește producția de olefine și de hidrocarburi aromatice, s-au efectuat într-o instalație experimentală de laborator, cercetări de piroliză cu materii prime românești. Caracteristicile materiilor prime utilizate sînt indicate în tabela 2.

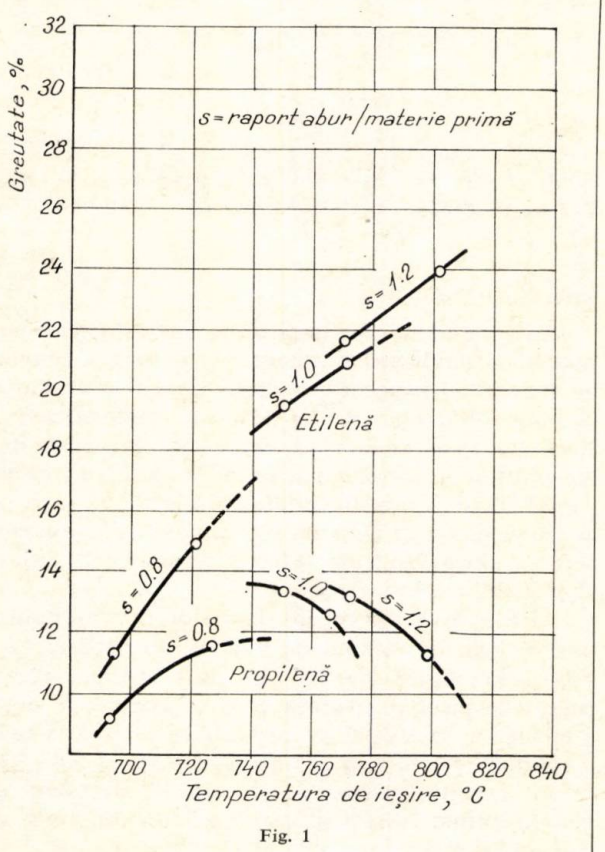


Fig. 1

Gazul cracat s-a analizat cromatografic. Pentru benzina de piroliză s-a executat o distilație ASTM, separîndu-se în timpul distilării fracțiunea care distilă pînă la 160°C. Această fracțiune, care conține hidrocarburile aromatice interesante (benzen, toluen, xileni) a fost supusă unei analize cromatografice (cromatograf Perkin — Elmer).

Rezultatele cercetărilor de piroliză cu materii prime românești sînt comentate în continuare.

Raportul abur / materie primă

Aburul servește ca diluant, făcînd să scadă presiunea parțială a hidrocarburilor și favorizînd astfel formarea olefinelor prin împiedicarea reacțiilor secundare. Aburul însă reduce capacitatea cuptorului de piroliză și sporește consumul de utilități, deoarece el trebuie produs, supraîncălzit, apoi răcit și condensat.

Pe măsura creșterii greutății moleculare a materiei prime supuse pirolizei, raportul abur/materie primă trebuie mărit. Dacă la piroliza etanului și a propanului se poate lucra cu un raport gravimetric abur/materie primă de 0,3, la piroliza benzinei se folosește 0,5—0,7, iar la piroliza petrolului 1,0—1,2.

La alegerea raportului abur/materie primă trebuie analizată creșterea randamentului în etilenă paralel cu creșterea investițiilor provocată de numărul mai mare de cuptoare de piroliză, precum și creșterea cheltuielilor de exploatare datorită consumurilor sporite de abur și de apă de răcire. Optimizarea factorilor de mai sus a dus la alegerea unui raport abur/materie primă de 0,5, pentru o benzină medie cu interval de fierbere de 65—155°C [2].

În figura 1 se prezintă curbele de variație a conținutului de etilenă și de propilenă la piroliza fracțiunii de petrol românesc cu interval de fierbere de 176 — 266°C și densitate de 0,825, la diferite rapoarte abur/materie primă.

Se observă creșterea considerabilă a randamentului în etilenă (de la 15 la 24%) o dată cu creșterea raportului abur/materie primă de la 0,8 la 1,2. La raport 0,8 trebuie lucrat la temperaturi mai coborîte de 740°C, temperaturi care duc la randamente scăzute în etilenă. Peste această temperatură, apar fenomene de cocsare. Randamentul în propilenă prezintă un maxim (13,5%) la raportul abur/materie primă de 1,0, după care scade o dată cu creșterea cantității de abur.

În afară de abur se pot utiliza și alți diluanți, ca: hidrogen, metan, amestec hidrogen-metan. La folosirea hidrogenului, comparativ cu aburul, se micșorează cantitatea de propilenă, formîndu-se mai mult etan și metan (probabil ca urmare a reacției de hidrocracare). La folosirea metanului ca diluant, crește conținutul de propilenă și se micșorează cel de etilenă.

Temperatura de intrare

Temperatura de intrare a amestecului de vapori de hidrocarburi și abur în zona de reacție variază între 560 și 600°C. La temperaturi mai ridicate piroliza începe în ultimele țevi ale zonei de preîncălzire a cuptorului. Aceasta duce la o mărire a conversiei, însă cu apariția de produse secundare.

Temperatura de ieşire

Influenţează mult producţia de etilenă, care creşte o dată cu ridicarea temperaturii. Cantitatea de propilenă scade cu creşterea temperaturii.

În tabela 3 se prezintă rezultatele unor încercări de piroliză efectuate în instalaţia experimentală de

Tabela 3

RANDAMENTE ÎN PRODUSE DE PIROLIZĂ LA DIFERITE TEMPERATURI DE IEŞIRE DIN ZONA DE RADIAŢIE (% GREUTATE)

Temperatura de ieşire, °C	781	790	801	810	822	828
Etilenă	21,1	22,3	23,6	25,4	26,0	27,3
Propilenă	16,2	17,0	15,6	15,7	13,5	14,1
Propilenă/etilenă	0,77	0,76	0,68	0,62	0,52	0,51
Metan	11,2	11,9	13,4	14,0	15,8	16,2
Fracţiunea C_4	11,9	12,0	10,5	10,8	9,0	8,6
Butadienă	4,1	4,5	4,4	4,6	4,7	4,8
Benzină de piroliză	31,0	27,6	26,8	23,7	23,1	22,3
Total aromate	10,5	11,9	13,5	12,6	14,8	15,6
Benzen	2,6	2,4	3,8	4,1	6,1	6,6
Toluen	2,1	2,3	2,9	2,7	3,3	3,4
Benzen/toluen	1,2	1,1	1,3	1,5	1,9	1,9
Amestec xileni	2,7	3,6	2,9	2,8	2,1	2,2
Ulei combustibil	3,0	2,7	3,9	3,7	5,4	4,8
Raport abur/materie primă	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6

laborator cu rafinatul de la reformare catalitică, avînd interval de distilare de 68—155°C şi densitatea de 0,710, la diferite temperaturi de ieşire din zona de radiaţie. Curbele de variaţie a conţinutului de produse cu temperatura de ieşire din cuptor sînt arătate în graficul din figura 2. Se observă creşterea randamentului în etilenă cu 6,2% (de la 21,1 la 27,3%), la ridicarea temperaturii cu 47°C (de la 781 la 828°C). În acelaşi timp, randamentul în propilenă scade cu 2,1%.

Cantitatea de fracţiune C_4 scade în acest interval de temperatură cu 3,5%, în timp ce conţinutul în butadienă creşte puţin (0,7%).

Producţia de benzină de piroliză scade o dată cu creşterea temperaturii de la 20,2 la 14,6%, analizele ASTM indicînd limite de fierbere din ce în ce mai ridicate. În acelaşi timp creşte conţinutul de aromate din benzina de piroliză de la 34 la 70%.

O creştere importantă se remarcă la conţinutul de benzen din benzina de piroliză, care se măreşte de 3,5 ori (de la 8,5% la 29,7%) la creşterea temperaturii de ieşire din cuptor de la 781 la 828°C. Raportul benzen/toluen creşte în acest interval de temperatură de la 1,2 la 1,9. Cantitatea de ulei combustibil creşte şi ea cu ridicarea temperaturii.

Temperatura de ieşire din cuptor este în funcţie de greutatea moleculară a materiei prime supuse pirolizei şi de raportul abur/materie primă utilizat. La piroliza etanului se lucrează la temperaturi de 830—850°C, în timp ce la piroliza benzinei temperatura maximă reprezintă 800—830°C, iar la petrol, 780—800°C. În cazul pirolizeipetrolului la raport abur/materie primă 0,8, trebuie lucrat în regim foarte blînd (700—730°C), condiţii în care se obţine numai 15% etilenă şi randamente, de asemenea mici în propilenă, butadienă şi aromate. Abia la un raport de 1,2 se

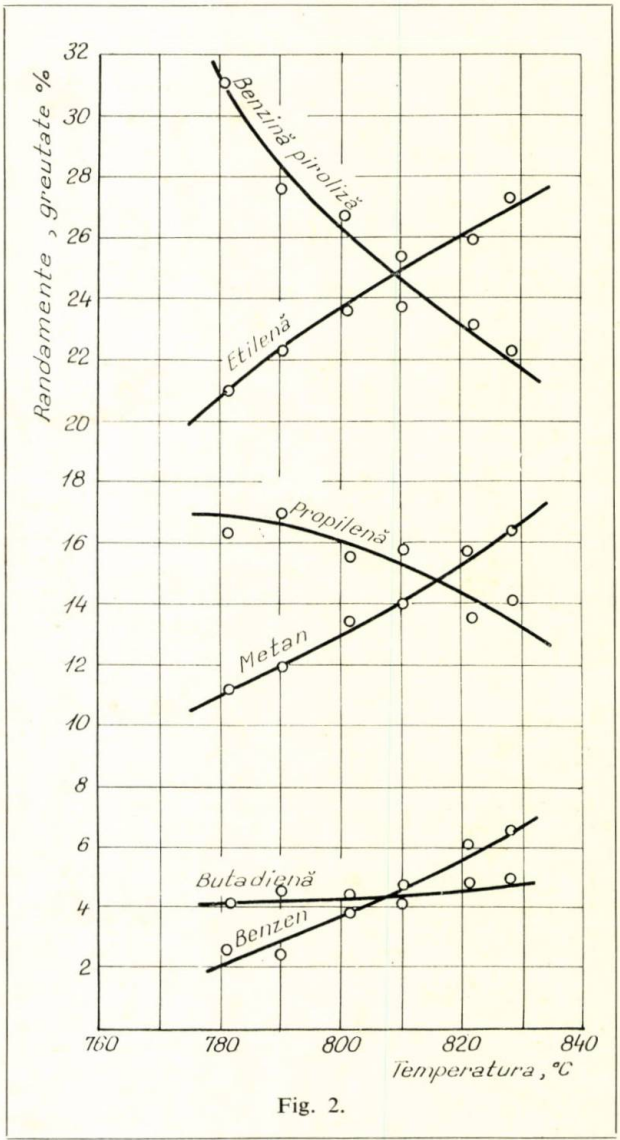


Fig. 2.

poate lucra la 780—800°C, obţinîndu-se în acest caz randamente apropiate de cele din benzină (fig. 1).

Timpul de contact

Este deosebit de important în obţinerea unor randamente ridicate în etilenă. La creşterea timpului de contact se formează cantităţi crescînde de hidrocarburi aromatice, de produse de polimerizare şi cocs. La timp de contact scurt, se realizează însă conversii mici. Din această cauză, în vederea creşterii conversiei şi a randamentului în etilenă, se lucrează cu timpi scurţi de contact, dar în condiţii de operare severă, adică la temperaturi ridicate şi la raport abur/materie primă sporit.

Astfel, în timp ce într-un cuptor convenţional dintr-o benzină uşoară, cu interval de fierbere 40—120°C, se obţine 20—22% greutate etilenă, într-un cuptor de piroliză cu timp scurt de contact se obţin randamente în etilenă de peste 30%, lucrînd la temperatura de 860°C şi la un timp de contact de 0,4 s [3].

În experimentările de laborator efectuate cu materii prime româneşti s-a lucrat cu un timp de contact de 0,5 s.

Fig. 3.

Deosebit de important este controlul riguros al relației timp-temperatură. Pentru fiecare materie primă există o relație optimă, care duce la un randament maxim în etilenă, cu formare de minimum de cocs [4].

Relația timp-temperatură se exprimă, de obicei, printr-un grafic care prezintă variația, în lungul serpentinei cuptorului, temperaturii fluidului sau a cantității de căldură transmisă pe unitatea de suprafață (densitatea calorică). În graficul din figura 3 se prezintă profilul temperaturii în serpentină în cursul experimentărilor efectuate cu rafinatul de la reformarea catalitică (68—155°C) și cu fracțiune de petrol (176—266°C).

Cuptorul de piroliză trebuie să permită variația profilului acestei temperaturi în lungul serpentinei, în scopul adoptării profilului optim pentru fiecare materie primă folosită. Schimbarea profilului termic se realizează în mod diferit la diversele tipuri de cuptoare prin reglarea arzătoarelor. Concentrarea căldurii în prima parte a zonei de reacție duce la un randament scăzut în etilenă. În aceste condiții se formează mai multe produse aromate prin reacții secundare.

Presiunea

Creșterea presiunii influențează în mod negativ randamentul în etilenă și în propilenă, în timp ce producția de metan și de benzină de piroliză crește.

Presiunile scăzute conduc echilibrul chimic spre formarea olefinelor și spre reducerea polimerilor. De aceea se caută să se realizeze căderi de presiune cît mai mici în serpentinele cuptorului, astfel încît în zona de reacție presiunea medie să nu depășească 1,7—2,0 at [5]. Pentru a reduce presiunea parțială a hidrocarburilor sub această valoare se adaugă abur în materia primă parțial vaporizată.

În cursul lucrărilor experimentale de piroliză a rafinatului de la reformare catalitică s-a studiat și influența presiunii asupra randamentelor în produse, la aceeași temperatură de ieșire din cuptor și în același raport abur/materie primă. Rezultatele sînt indicate în tabela 4.

Se observă scăderea randamentului în etilenă cu 1,4%, la creșterea presiunii în zona de reacție cu 0,7 at. Cantitatea de metan și de benzină de piroliză

Tabela 4

RANDAMENTE ÎN PRODUSE DE PIROLIZĂ LA DIFERITE PRESIUNI ÎN ZONA DE REACȚIE (% GREUTATE)

Presiunea medie, at	1,3	1,6	2,0
Temperatura de ieșire, °C	830	830	830
Raport abur/ materie primă	0,7	0,7	0,7
Etilenă	28,9	28,3	27,5
Propilenă	13,2	13,5	12,6
Metan	19,0	19,4	20,2
Fracțiunea C/4	9,1	8,0	7,2
Butadienă	4,3	4,8	4,1
Benzină de piroliză	18,9	19,5	20,9
Total aromate	13,2	13,9	14,3
Benzen	4,2	4,8	5,3
Toluen	3,5	3,7	4,0
Amestec xileni	1,8	2,1	2,3

crește și o dată cu aceasta, conținutul în hidrocarburi aromatice.

★

În cursul exploatării instalațiilor industriale de piroliză apar fluctuații în calitatea materiilor prime de alimentare, mai ales în cazul instalațiilor alimentate cu materii prime gazoase (etan, propan) din schelă sau rafinărie. Stabilirea și controlul riguros al regimului optim de lucru în condițiile acestor variații în alimentarea cuptoarelor de piroliză nu este posibilă decît prin comanda centralizată cu ajutorul unui calculator electronic.

Calculatorul poate înregistra variațiile în compoziția alimentării, cu ajutorul analizoarelor continue (cromatografe spectrografe de masă) și poate determina regimul de încălzire al cuptoarelor de piroliză necesar gradului de conversie stabilit.

Aceasta se realizează de calculator acționînd, în principal, asupra următorilor parametri:

a) profilul de temperatură;
b) temperatura de ieșire din cuptor;
c) timp de contact;
d) raport abur/materie primă.

Optimizarea regimului de lucru al cuptoarelor de piroliză prezintă o importanță economică deosebită, avînd în vedere valoarea mare a producției și faptul că produsele pirolizei (în special etilena și propilena) reprezintă materii prime pentru o gamă întreagă de fabricații petrochimice. Orice scădere a prețului de cost al etilenei și al propilenei se reflectă în prețul de cost al produselor derivate.

În prezent există instalații pentru piroliza benzinei care lucrează cu randamente în etilenă de peste 30% greutate. Aceste randamente sînt posibile în condițiile folosirii unor benzine selecționate și a unor cuptoare moderne cu timp scurt de contact și cu temperatură ridicată.

Bibliografie

1. Morrison, J., În: Oil and Gas International, nr. 8, 1968.
2. Catry, J. P. În: Hydrocarbon Processing, **46**, nr. 3, 1967, p. 137.
3. Mencher, S. În: European Chemical News — Large Plant Supplement, nr. 30, 1966, p. 66.
4. * * * În: Chemical and Engineering News, **45**, nr. 27, 1967, p. 40.
5. Eisenlohr, K. H. În: Erdöl und Kohle, **20**, nr. 2, 1967.

Am reținut

pentru dumneavoastră...

Progresele realizate în domeniul construcției de utilaje destinate industriei chimice sînt scoase în evidență cu prilejul expozițiilor internaționale. În acest sens se expun în continuare cîteva din cele mai interesante realizări prezentate cu prilejul expoziției ACHEMA — 1970.

Schimbătoarele de căldură Lamella, construite din plăci ondulate și sudate longitudinal două cîte două pentru a forma spații de circulație pentru fluide, pot fi realizate, în prezent, pînă la presiuni de 35 at și la temperaturi de 800°C. Progrese interesante s-au realizat și în construcția de schimbătoare spirale în care, prin crearea unui înalt grad de turbulență, se reduce considerabil riscul de murdărire.

Pentru filtrarea coloranților de sinteză și a produselor intermediare, specifice acestei industrii, Humphreys & Glasgow a prezentat un filtru cu manta cilindrică exterioară și cu o diafragmă flexibilă, acționată hidraulic, care față de filtrele puse convențional prezintă următoarele avantaje: viteze de filtrare mai mari, un conținut mai redus de umiditate în precipitat, manoperă mai mică de exploatare și de curățire și o etanșare completă care permite, fără pericol, filtrarea de soluții de solvenți volatili sau de substanțe toxice.

Vasele de reacție universale realizate de firma Giusti echipate cu dispozitive de amestecare și cu contrapalete pot fi utilizate în orice procese de încălzire, răcire, amestecare și emulsionare sub presiune sau vid. Aceste vase sînt prezentate într-o gamă de mărimi standardizate.

Firma germană Stahl, Apparate und Geratebau a prezentat coloane de distilare echipate cu cinci tipuri de taler. În afara acestora s-a mai prezentat și o a șasea formă de taler, denumit varioflex, care constă din combinarea a două sau mai multe tipuri constructive, diferite, pe un singur taler, pentru obținerea unor randamente de separare optimă.

Talerele varioflex prezintă avantajul unor debite de curgere foarte mari și a unor pierderi minime de presiune.

Un filtru rotativ îmbunătățit a fost prezentat de Bayerische Berg-Hutten und Salzwerke. Acest filtru poate separa produsele solide din orice suspensie al cărui conținut în solide depășește 0,5%. Filtrul poate funcționa și sub presiuni ridicate, fiind apt de a filtra suspensii din lichidele fierbinți, volatile sau din soluții saturate. Filtrul este prevăzut cu manta de răcire-încălzire și funcționează cu un număr variabil de rotații.

Sparkler Filters a prezentat un nou tip de filtre ventil cu plăci care se curăță foarte ușor și din care precipitatul se evacuează cu ajutorul unui vibrator pneumatic. La o altă variantă, denumită „cu descărcare umedă", evacuarea precipitatului se realizează cu ajutorul unui jet de fluid fără să fie necesară deschiderea filtrului.

Nantamix a prezentat un amestecător — Rotofluid destinat uscării în pat fluidizat în proces continuu. Se obține o pulbere solidă cu o umiditate constantă.

Krupp a prezentat un model de preîncălzitor de pulberi în contracurent alcătuit dintr-un tub vertical în care gazele circulă de jos în sus, iar pulberile în sens invers. Pentru a mări viteza de trecere a gazului prin preîncălzitor acesta este fragmentat în patru camere în care secțiunea de trecere se micșorează periodic între camere.

Lcenzinton a prezentat un filtru de presiune ce poate filtra suspensii conținînd pînă la 600 kg/m³ solide la temperaturi variind între 5 și 80°C. Operația de filtrare în întregime antrenată, implică o manoperă foarte redusă.

Uddeholm a prezentat un nou procedeu de placare cu oțeluri inoxidabile a oțelului-carbon care permite placarea tablelor de oțel carbon cu table din oțeluri inoxidabile, cu presiuni de la 1,5 la 5 mm.

BASF a prezentat un nou aliaj, oțel-plumb, cu o rezistență deosebită la coroziune, la acid sulfuric și la temperatura de fierbere.

Simon Carves a pus la punct un program de lucru pe calculator pentru proiectarea schemelor izometrice pentru rețelele instalațiilor din industria chimică. Pus la punct de ICI programul Isopedac a fost utilizat la proiectarea a 20 000 m rețele de conducte a instalației de fibre poliesterice construită în Irlanda. Întrucît rețelele reprezintă în industria chimică circa 25% din costul întregii instalații, la o astfel de instalație sînt necesare cîteva sute de desene izometrice. În afara desenelor de execuție programul permite determinarea necesarului de materiale al costului lor și al montajului. În această activitate de proiectare, utilizarea programului pe calculator a permis o reducere cu 40% a costului proiectării și o reducere cu 60% a timpului de proiectare.

Power-Gas a prezentat un nou cuptor de reformare modular pentru metanol, amoniac și hidrogen care poate fi realizat la capacități de producție diferite. Fiecare modul conține două rînduri de țevi și au arzătorul și colectorul său. În aceste condiții, chiar la capacități foarte mari, cuptorul se prezintă ca o unitate alcătuită dintr-un mare număr de celule. Proiectarea acestui cuptor permite realizarea lui din elemente prefabricate.

CJB a prezentat o foarte interesantă celulă de electroliză, cu electrod fluidizat, alcătuit din pulberi metalice sau din particule, acoperite cu straturi metalice, care asigură o foarte mare suprafață de contact a electrodului cu electrolitul. Noul sistem permite realizarea unor celule mai compacte și la un preț de cost mai scăzut, în comparație cu celulele convenționale.

Experimentări cu acest nou tip de celulă s-au efectuat atît în domeniul chimiei anorganice și organice, cît și în domeniul electrometalurgiei.

Nippon Carbide Industries a prezentat o nouă metodă de curățire a reactoarelor de polimerizare a clorurii de vinil. Procedeul constă din pulverizarea pe pereții reactorului a unui agent chimic după fiecare șarjă. Aceasta dizolvă clorura de polivinil de pe pereții reactorului, soluția formată evacuîndu-se pe la partea inferioară. Din soluție, prin evaporare, se recuperează clorura de polivinil. Pentru evaporarea acesteia a fost conceput un evaporator de o construcție specială.

Durata curățirii unui reactor de polimerizare de 40 m³ este de 2 ore și necesită un singur operator.

Mitsubishi a prezentat un nou sistem de răcire a produselor de piroliză perfecționat în care decocsarea se face cu ajutorul aerului și a aburului, fără oprirea instalației.

Printre procedeele noi prezentate cu prilejul expoziției ACHEMA — 1970 sînt de menționat următoarele:

Procedeul Karl Fischer de fabricare a formaldehidei din metanolul provenit prin transesterificarea dimetiltereftalatului, care conține aproximativ 2,5% etilenglicol și 0,1% dimetiltereftalat. Procedeul se poate aplica și la instalații existente de formaldehidă din metanol.

Societatea Rosen Händel a prezentat un procedeu de fabricare continuă a dioctilftalatului din anhidridă ftalică și octanol, ce conține o nouă schemă de distilare prin deshidratare azeotropică în timpul fazei de policondensare. Noul procedeu consumă

cu 20% mai puțină energie și asigură un grad mai redus de murdărire a schimbătoarelor de căldură.

Societatea Ruttner a prezentat un nou procedeu de preparare a oxizilor metalici din cloruri prin prăjire. Pentru prepararea aluminei, a oxidului de cobalt, a oxidului de crom, a oxidului feric, a oxidului de nichel sau de magneziu, deșeurile metalelor respective sau minereurilor ce le conțin sînt atacate cu acid clorhidric cu formarea de cloruri. După separare, acestea sînt prăjite prin pulverizare și descompuse termic în oxizii respectivi cu recuperarea acidului clorhidric.

Tot compania Ruthner a prezentat un procedeu nou pentru fabricarea tri și percloretilenei prin clorurarea 1-2-dicloretanului în fază gazoasă, într-un reactor adiabatic cu catalizator în strat fix. Reacția se desfășoară într-o singură fază, permițînd o reducere importantă de investiții, precum și de consum de energie.

Compania Newton Chambers a prezentat procedeul Sovietic CO pentru fabricarea acidului sulfuric, pornind de la pirite, gaze de la prăjirea sulfurilor neferoase sau de la gaze bogate în hidrogen sulfurat. Procedeul care permite trecerea directă a gazelor de prăjire după desprăfuire la soba de contact și apoi la turnul de absorbție fără vreo răcire sau spălare intermediară, realizează o reducere a investițiilor cu 25% și a cheltuielilor de operare cu 15% în comparație cu instalațiile convenționale.

Un nou procedeu de extracție a izobutilenei din amestecul de butan-butilenă a fost prezentat de Nippon Petrochemicals. Procedeul constă din trecerea amestecului de gaze printr-o soluție de clorură de aluminiu în acid clorhidric. Izobutilena este extrasă selectiv în această soluție sub formă de alcool butilic terțiar și de clorură de butil terțiară. Soluția de catalizator este apoi regenerată și purificată. Produsele rezultate au o puritate minimă de 99,9% fără vreo purificare specială.

Compania Pintsch Bamag a prezentat procedeul HOKO combinat pentru fabricarea simultană a acidului azotic de mai multe concentrații.

Compania Selas a prezentat două tipuri de cuptoare de cracare a motorinei ce permit realizarea produsului într-o largă varietate de condiții de severitate. Unul din cuptoare este echipat cu un dispozitiv de răcirea gazelor cu ulei în timp ce celălalt este echipat cu un dispozitiv de răcirea gazelor cu aburi de înaltă presiune. Aceste cuptoare pot fi utilizate și la cracarea benzinelor în condiții de mare severitate.

Compania Vickers-Zimmer a prezentat un procedeu continuu pentru fabricarea poliesterilor, caracterizat prin realizarea unui reactor nou de policondensare. Reactorul este echipat cu o serie de discuri rotative care permit creșterea vitezei de reacție de policondensare și suprimă posibilitatea apariției unor reacții secundare nedorite. Procedeul prezentat permite o reducere a dimensiunilor utilajelor și asigură o calitate superioară a polimerului.

Compania American Standard a prezentat un nou tip de filtre pentru osmoză inversă alcătuite din tuburi poroase construite din poliesteri armați cu fibre de sticlă cu un diametru interior de 12,5 mm. În interiorul acestor tuburi se introduce o membrană semipermeabilă, confecționată din acetat de celuloză sau din alte materiale. Înlocuirea membranei reprezintă o operație simplă, iar durata ei obișnuită de utilizare este de circa doi ani.

Utilajul descris permite concentrări de soluții în industria chimică, alimentară, farmaceutică și în cea de electroplacare sau purificarea apei de mare sau a apelor reziduale.

Firma italiană Oronzio de Nora a prezentat o celulă de electroliză cu diafragmă cu electrozi metalici, bipolari care permit construirea unor celule compacte cu o producție unitară de 36 t/zi clor. Noile celule permit realizarea unor consumuri mai reduse de energie, a unor investiții specifice mai mici și a unor cheltuieli de întreținere mai reduse, asigurînd produse de înaltă puritate.

Compania APV-Mitchell a prezentat un nou procedeu de fabricare a parabromaldehidei bazat pe polimerizarea catalitică a unor soluții concentrate de formaldehidă urmată de separarea centrifugală și uscarea produsului rezultat, care se prezintă, în final, sub forma unei pulberi albe, fine cu un conținut de 97% paraformaldehidă.

Compania Otto Bochum a prezentat un procedeu de regenerare a acidului clorhidric epuizat din soluțiile de decapare.

În acest scop produsele sînt introduse într-un reactor special în care se realizează coeficienți de transfer de căldură și de masă extrem de ridicați cu formarea de oxizi de metale și acid clorhidric. Instalația este foarte compactă.

În industria sulfului sînt de remarcat următoarele progrese mai importante:

Procedeul Cat-Ox pentru recuperarea sulfului și a cenușii din gazele de ardere ale termocentralelor ce folosesc combustibili inferiori. Procedeul Cat-Ox a fost realizat în două variante, și anume cu recuperarea integrată în centrala termică și realizat o dată cu aceasta sau în variantă independentă adaptabilă unor instalații existente.

În varianta integrată, procedeul Cat-Ox constă din trecerea gazelor de ardere după ieșirea din supraîncălzitoare printr-un sistem de filtrare care elimină peste 99,5% din cenușa existentă în gaze. Această separare decurge atît pe cale mecanică, cît și pe cale electrică la temperatura de 480°C. Pentru termocentrale mari de peste 250 megawați sînt necesare două linii de filtrare a gazelor.

La ieșirea din secția de filtrare gazele sînt introduse într-un convertizor în care are loc conversia bioxidului de sulf în trioxid de sulf. Datorită concentrației relativ reduse de bioxid de sulf în gaze, deși reacția de oxidare menționată este exotermă temperatura gazelor nu crește sensibil, ea menținîndu-se între 420 și 480°C. În aceste condiții gradul de conversie al bioxidului de sulf este de peste 90% prin folosirea unui catalizator de pentoxid de vanadiu preparat în condiții speciale. Acest catalizator avînd o rezistență mecanică deosebită poate fi curățat după o perioadă mai îndelungată de utilizare în care se depune cenușă fără ca pierderea de catalizator să depășească 2,5% la o curățare.

Căldura gazelor rezultate după conversie cînd trioxidul de sulf cu vaporii de apă existenți în gaze formează acid sulfuric ce recuperează prin răcirea acestora pînă la o temperatură puțin deasupra punctului de rouă a acidului sulfuric în două trepte de răcire. Prima treaptă de răcire are loc într-un economizor care preîncălzește apa de alimentare a unor generatoare de aburi. Gazele părăsind aceste economizoare cu temperatura de 345°C sînt răcite în a doua treaptă într-un schimbător de căldură cu aer cu țevi cu aripioare în care se preîncălzește aerul necesar combustiei. Gazele ce părăsesc această a doua treaptă de răcire sînt introduse la temperatura de 130°C într-un turn de absorbție care are rolul de răcitor, condensator și absorber. În acest turn cu umplutură gazele intră în contact direct cu un circuit răcit de acid sulfuric care reduce temperatura acestora la 110—120°C. Acidul sulfuric este răcit într-un schimbător de căldură tubular înainte de a fi introdus în turnul de absorbție, gazele ce părăsesc turnul de absorbție trec printr-un separator de ceață din care ies cu mai puțin de 10 p.p.m. acid sulfuric.

În varianta neintegrată ce se poate adapta instalațiilor existente procedeul Cat-Ox se echipează cu o instalație de filtrare a prafului numai în cazul în care instalațiile de filtrare existente nu sînt îndeajuns de eficace.

Întrucît recuperarea căldurii gazelor de ardere în instalațiile existente constituie un sistem integral ce nu poate fi modificat, gazele nu pot fi introduse în convertizor decît la temperaturi mult mai coborîte. Realizarea oxidării bioxidului de sulf impune însă temperaturi mai ridicate așa încît gazele trebuie reîncălzite la temperatura de 455°C. Procesul de conversie este identic cu cel din instalațiile integrate, iar răcirea gazelor după ieșirea din convertizor este, de asemenea, identică. Cu toate acestea atît cenușa, cît și absorbția nu permite reținerea integrală a bioxidului de sulf existent în gaze, ci numai 85% din această cantitate. De asemenea bilanțul energetic nu este similar cu cel din instalațiile integrate ca urmare a necesității reîncălzirii gazelor înainte de a fi introduse în convertizor.

Un alt procedeu de recuperare a sulfului utilizabil în reducerea poluării mediului înconjurător constă din arderea unui curent de hidrogen sulfurat într-un curent de bioxid de sulf cu formarea de sulf elementar. Procesul are loc în baie de sulf topit în prezență de catalizator. Drept catalizator se utilizează etilendiamina în proporție de 50 p.p.m.

Reacția are loc într-un reactor de o construcție specială echipat cu mai multe talere și cu un amestecător dotat cu cîte o turbină în dreptul fiecărui taler, gazele folosite ca materie primă pot conține între 1 și 67% hidrogen sulfurat și 0,5 pînă la 34% bioxid de sulf. Temperatura în reactor trebuie menținută între 120 și 160°C întrucît la temperaturi mai joase sulful se solidifică, iar la temperaturi mai ridicate, viscozitatea sulfului topit crește foarte mult.

Faptul că mediul de reacție este identic cu produsul rezultat face ca să nu mai fie necesare operații de separare a produsului rezultat din masa de reacție. Procedeul descris permite valorificarea economică a hidrogenului sulfurat atunci cînd acesta este degajat în cantități mari evitîndu-se astfel poluarea atmo-

sferei. În cazul în care instalația nu dispune de bioxid de sulf acesta se poate genera într-o instalație anexă fie prin arderea unei părți din sulful format, fie prin arderea hidrogenului sulfurat într-un curent de aer.

În cazul în care trebuie recuperat bioxidul de sulf și lipsește o sursă de hidrogen sulfurat acesta se prepară prin trecerea unui curent de gaz metan peste sulf topit așa încît procedeul permite recuperarea sulfului rezidual sub oricare din cele două forme apare într-o instalație, hidrogen sulfurat sau bioxid de sulf.

În sfîrșit un al treilea procedeu nou de recuperare a bioxidului de sulf rezidual se bazează pe reacția dintre acesta și formiatul de potasiu. Bioxidul de sulf rezidual din gazele de ardere a combustibililor conținînd sulf este absorbit într-o soluție concentrată de formiat de potasiu la temperatura de 95°C cu formarea de tiosulfat de potasiu, bioxid de carbon și apă. Prin adaosul unei cantități suplimentare de formiat de potasiu, acesta reacționează cu tiosulfatul de potasiu la temperatura de 280°C, cu formarea de carbonat de potasiu și hidrogen sulfurat. Sub acțiunea oxidului de carbon și a vaporilor de apă carbonatul de potasiu, la presiunea de 70 at și la temperatura de 260°C, trece în formiat de potasiu.

Reducerea carbonatului de potasiu la formiat se poate realiza pe mai multe căi, în afara celei menționate. O serie de brevete prevăd prepararea formiatului de potasiu din carbonat cu ajutorul bioxidului de carbon și a hidrogenului sau a oxidului de carbon în soluție apoasă.

Procedeul descris permite în cazul unor gaze reziduale conținînd 0,39% bioxid de sulf, atingerea unui grad de recuperare de 88,4%.

În afara procedeelor legate de valorificarea sulfului rezidual, printre progresele realizate figurează și cele axate pe găsirea unor noi debușeuri de valorificare a sulfului. Printre acestea este de menționat procedeul Thiokol de acoperirea granulelor de îngrășăminte cu o peliculă de sulf în scopul prelungirii activității acestora, respectiv a întîrzierii dizolvării lor în apele meteorice. Este cunoscut faptul că eficiența extrem de redusă a îngrășămintelor azotoase și complexe, datorită marii lor solubilități a generat în ultimii ani ample cercetări axate pe realizarea unor îngrășăminte cu solubilitate lentă. Soluțiile propuse și experimentate ca îngrășăminte de tip ureoformaldehidice, aplicarea pe suprafața granulelor a unor pelicule de polimeri, realizarea unor fosfați de amoniu și metalici nu s-au dovedit pe deplin satisfăcătoare pentru ca problema să fie considerată rezolvată. De aceea procedeul de acoperire a granulelor de îngrășăminte cu sulf, apare destul de interesant din punct de vedere economic, ținînd seama de prețul relativ scăzut al sulfului și de faptul că pe această cale se introduce un element nutritiv secundar în sol. Sulful topit pulverizat pe suprafața granulelor de îngrășăminte formează o peliculă semipermeabilă care dacă nu acoperă întreaga suprafață, granula se dizolvă în apă în numai cîteva minute.

Sulful topit nu aderă cu ușurință pe suprafața granulelor de îngrășăminte uzuale, realizarea unei pelicule aderente impunînd cantități mari de sulf. Cercetările efectuate au dus la concluzia că dacă granulele sînt inițial prăfuite, înaintea pulverizării cu sulf topit aderența peliculei de sulf crește. Ca urmare se pot realiza granule cu solubilitate lentă, cu un consum redus de sulf prăfuind în prealabil granulele. Ca material de prăfuire se pot folosi pulberi inerte sau conținînd alte elemente nutritive cu adaos de substanțe hidrofobe. Greutatea totală a pulberilor de adaos și a peliculei de sulf nu depășește 16% din greutatea granulei supusă acestei acoperiri.

Industrial aceste două etape de acoperire se pot realiza fie în proces continuu, fie în proces discontinuu. Practic granulele se introduc în tambure rotative în care se introduc succesiv produsele de acoperire. După pulverizarea granulelor și aducerea lor la temperatura de 80—120°C, se pulverizează sulf topit. Pentru trecerea la scară industrială rezultatele experimentale obținute au dus la concluzia că nu apar probleme deosebite. Printre îngrășămintele uzuale la care s-a aplicat acest procedeu sînt: ureea, fosfatul diamonic și îngrășăminte complexe de tipul 5—20—20, 20—10—10 și 20—20—20. Pentru se a obține rezultate optime, forma granulelor trebuie să fie cît mai apropiată de cea sferică întrucît în această formă consumul de sulf este minim.

Pulberile folosite ca strat intermediar între granula propriu-zisă și pelicula de sulf au rolul de a micșora unghiul de contact dintre cele două suprafețe în timpul acoperirii. Ca atare, ca material pulverulent se poate folosi orice fel de pulbere inertă chimic atît în contact cu sulful topit, cît și cu îngrășămîntul care poate reduce unghiul de contact. Din experiențele efectuate a rezultat că pot fi utilizate cu rezultate bune ca pulberi fine negrul de fum, boratul de zinc, carbonatul de zinc, silicatul de magneziu, sulfatul de potasiu și fluorura de calciu. În condiții ideale acest strat intermediar ar trebui aplicat sub forma unui lichid cu viscozitate mică care formează un film foarte subțire ce se solidifică sub forma unei pelicule subțiri solide sau semisolide în timpul răcirii sau a încălzirii. În general se preferă produse hidrofobe, datorită solubilității mari în substanțe hidrofile a granulei propriu-zise. Cele mai ieftine produse din această categorie sînt reziduiile sau subprodusele petroliere incluzînd parafine sau o serie de polimeri de tipul polietilenei, polipropilenei sau a acetatului de polivinil. Datele experimentale obținute au dus la concluzia că această peliculă intermediară reprezintă între 0,1 și 5% din greutatea granulelor neacoperite. Eficacitatea procedeului se analizează după următoarele două criterii:

— viteza de dizolvare a granulelor astfel acoperite în apă la temperatura camerii în primele 24 de ore;

— cantitatea de îngrășămînt dizolvat în apă după șapte săptămîni.

S-a stabilit că un produs corespunzător are o viteză de dizolvare de sub 50 V în 24 de ore și nu mai mare de 80% după 7 săptămîni. Pentru produsele uzuale, viteza de dizolvare nu este mai mare de 20% în 24 de ore și nu este mai mare de 65% după 7 săptămîni.

Specialiștii apreciază că cele mai largi utilizări ale îngrășămintelor cu solubilitate lentă se vor găsi în regiunile tropicale și subtropicale în care precipitațiile atmosferice ating valori mari și randamentele în agricultură sînt reduse, datorită gradului ridicat de fixare al fierului și aluminiului de către fosfați.

Solvenții clorurați au devenit prin volumul producției și importanța utilizărilor una din principalele grupe de produse ale industriei petrochimice. În S.U.A., în anul 1970, de exemplu, producția de solvenți clorurați pornind de la etilenă atinge 900 000 t/an ceea ce reprezintă un consum de etilenă de peste 180 000 t/an.

Dintre toți solvenții clorurați, doi și anume tricloretilena și percloretilena reprezintă 90% din consumul total, datorită largii lor utilizări în degresarea metalelor și în spălarea uscată. Percloretilena este, de asemenea, un produs intermediar valoros în fabricarea hidrocarburilor fluorclorurate.

În majoritatea procedeelor industriale tricloretilena se obține din etilenă prin intermediul tetracloretanului, care este dehidroclorurat pe cale termică sau catalitică. În mod similar percloretilena se realizează prin dehidroclorurarea pentacloretanului, care la rîndul său se obține prin adiția clorului la tricloretilenă.

În ultimii ani s-au pus la punct o serie de procedee îmbunătățite de fabricare a solvenților clorurați din etilenă. Printre aceștia procedeul Detrex permite clorurarea directă a etilenei prin adiție și substituție la tetracloretan și respectiv pentacloretan, care prin dehidroclorurare duce la triclor și la percloretilenă. Operația de clorurare a etilenei decurge într-o singură fază în condiții rigid controlate, care permit obținerea celor doi derivați clorurați tetracloretan — pentacloretan în raportul dorit. Procedeul permite realizarea acestor doi derivați și pornind de la dicloretilenă sau de la un amestec de etilenă și derivați clorurați ai etilenei. Prin modificarea condițiilor de lucru se poate obține în paralel cu cele două produse și metilcloroformul a căror cerințe sînt în ultimul timp în continuă creștere.

În cazul percloretilenei fabricația se deosebește de cea a celorlalte produse clorurate în sensul că aceasta împreună cu tetraclorura de carbon reprezintă hidrocarburile clorurate cu cel mai redus conținut de energie liberă. Ca urmare, orice derivat clorurat al etilenei supus unei clorurări pirolitice — la temperaturi ridicate, duce la formarea de percloretilenă și tetraclorură de carbon. Acest procedeu prezintă mult interes pentru fabricarea directă a percloretilenei, mai ales, cînd tetraclorura de carbon se valorifică pe linia derivaților fluor-clor. Procedeul de fabricare a percloretilenei constă din trecerea etilenei sau a derivaților clorurați ai acesteia împreună cu clorul printr-un reactor de piroliză ce funcționează la temperatura de 500—700°C. Reacțiile ce au loc fiind puternic exoterme controlul transferului de căldură este o problemă cheie în asigurarea randamentelor. Procesul decurge cu un exces de clor care se recirculă. Pro-

dusele de reacţie rezultate sînt răcite rapid şi apoi supuse distilării pentru recuperarea acidului clorhidric rezultat ca subprodus. În ceea ce priveşte raportul dintre cele două produse finite rezultate, percloretilena şi tetraclorura de carbon, poate fi în funcţie de condiţiile de lucru variat între 0 şi 100%, pentru fiecare din cele două produse.

Procedeul Detrex de obţinere a tricloretilenei şi percloretilenei din etilenă şi clor decurge într-un reactor de clorurare în care dicloretanul lichid este folosit ca mediu de reacţie la temperaturi şi presiuni moderate. Concentraţia reactanţilor se urmăreşte cu grije şi prin controlul produselor recirculate, pentru a obţine o curbă de distribuţie optimă a produselor finite.

Acidul clorhidric rezultat ca subprodus este recuperat parţial din vaporii rezultaţi din reactor. Selectivitatea procesului permite obţinerea produselor finite în proporţiile dorite. După răcire produsele de reacţie sînt supuse unei fracţionări pentru recuperarea acidului clorhidric rezultat ca subprodus şi pentru reciclarea compuşilor cloruraţi intermediari. În final, se obţine un amestec de tetracloretan şi pentacloretan brut, care este supus unei dehidroclorurări catalitice. În reactorul de dehidroclorurare are loc descompunerea celor doi derivaţi cloruraţi la tricloretilenă şi respectiv pentacloretilenă. Produsele rezultate din reactor sînt după condensare supuse unei distilări, care permite separarea celor două produse clorurate de acidul clorhidric rezidual. Întregul proces fiind realizat în condiţii anhidre, materialele de execuţie ale utilajelor nu sînt costisitoare.

Procesul de dehidroclorurare se desfăşoară practic în mod diferit, în funcţie de faptul dacă produsele clorurate intermediare rezultă din clorurarea etilenei sau din cea a acetilenei, întrucît în timp ce în cazul acetilenei se obţine numai tetracloretan simetric, în cazul etilenei rezultă atît tetracloretan simetric, cît şi asimetric, iar viteza de dehidroclorurare a celor doi izomeri este diferită. Ca urmare reactoarele trebuie alimentate cu cantităţi diferite de produse recirculate în fiecare din cazuri.

În cazul în care se lucrează pornind de la etilenă tetracloretanul asimetric avînd un punct de fierbere foarte apropiat de cel al percloretilenei trebuie luate măsuri speciale pentru separarea lor şi obţinerea unei tricloretilene de calitate.

Raportul dintre tricloretilenă şi percloretilenă poate varia în funcţie de necesităţi în orice proporţie. Acidul clorhidric rezultat ca subprodus fiind sub o formă anhidră poate fi utilizat direct. În procedeele convenţionale investiţia specifică este mult mai mică dacă se pleacă de la acetilenă în comparaţie cu etilena. În cazul procedeului Detrex în care clorurarea are loc într-o singură fază, investiţia specifică este mai redusă decît în cazul celorlalte procedee ce pornesc de la etilenă şi foarte apropiată de cea care porneşte de la acetilenă.

Procedeul descris este raţional a fi integrat cu fabricarea clorurii de vinil prin oxiclorurare, întrucît aceasta poate prelua acidul clorhidric rezidual de la instalaţiile de solvenţi cloruraţi, iar pe de altă parte dicloretilena ce poate fi folosită în ambele instalaţii se poate realiza în instalaţii cu capacităţi unitare de producţie cît mai mari.

Clorura de vinil care în ultimii cinci ani a marcat în majoritatea ţărilor creşteri de producţie importante, ca urmare a trecerii de pe acetilenă pe etilenă, se apreciază că va cunoaşte în continuare noi sporuri de producţie. Conform unor estimări recente, numai în Europa în perioada 1971—1975 creşterea medie anuală de producţie este apreciată între 11 şi 13%. Aceste sporuri de producţie se bazează pe creşterile estimate de consum atît sub formă de polimer rigid sau plastifiat, cît şi sub formă de copolimer.

În R.F. a Germaniei se prevede o creştere a consumului de polimer rigid, îndeosebi ca înlocuitori ai altor materiale de construcţie deficitare, sau mai scumpe, în timp ce în Anglia se prevede o creştere mai importantă a consumului de polimer pentru cabluri, filme şi foi. În afara utilizărilor actuale, în anii viitori se prevăd noi domenii de utilizare a clorurii de polivinil atît în domeniul ambalajelor alimentare, cît şi în domeniul construcţiilor ca înlocuitor al lemnului şi aluminiului.

Din aceste utilizări rezultă că dintre cele trei procedee de polimerizare, şi anume polimerizarea în suspensie, polimerizarea în masă şi polimerizarea în emulsie, primele două se vor dezvolta în măsură mai mare decît ultimul, în anii viitori.

Oricum, creşterea consumului şi crearea de noi capacităţi de producţie pentru clorura de vinil este determinată şi de preţul acesteia. În acest sens, se apreciază că în următorii 2—3 ani instalaţiile de clorură de vinil pe acetilenă vor trebui dezafectate, iar cele cu etilenă prin oxiclorurare îşi vor mări continuu capacităţile de producţie pentru ca polimerii obţinuţi să poată înlocui prin competitivitate materialele clasice în construcţii, cum sînt lemnul sau aluminiul. În acest sens, întrucît monomerul este mai uşor transportabil decît etilena nu este exclusă posibilitatea ca în viitorul nu prea îndepărtat fabricaţia de monomer să se realizeze în instalaţii de pînă la 300 000 t /an, care să fie comercializat ca atare, polimerizarea şi prelucrarea urmărind a fi realizată în alte unităţi.

În aceste condiţii şi în ipoteza realizării unor noi sortimente, ca: clorura de polivinil reticulată, fibre, spume şi clorura de polivinil armată, se apreciază că în perioada 1970—1975 consumul Europei de clorură de vinil va creşte de la 2 300 000 la 4 000 000 t anual şi că preţul acesteia se va reduce în aceeaşi perioadă în valori absolute cu circa 10%.

Materia primă de bază de care este condiţionată dezvoltarea producţiei de solvenţi cloruraţi este în final etilena. În fabricaţia etilenei sînt de aşteptat unele reduceri de preţ de cost, axate nu atît de mult pe capacitatea de producţie a instalaţiei, care a atins la noile linii 450 000 t/an şi peste care investiţia specifică nu se întrevede a prezenta valori sensibile reduse, ci pe posibilităţile de îmbunătăţire a parametrilor funcţionali, respectiv pe creşterea randamentului în etilenă şi pe reducerea consumurilor specifice de utilităţi. În acest sens sînt de subliniat posibilităţile recente de trecere a instalaţiilor de piroliză de la fracţiuni uşoare la motorină sau la alte fracţiuni mai grele cu randamente în etilenă de pînă la 27%. Aceste performanţe au impins condiţiile de piroliză de la temperatura de 750 şi 850°C la temperaturi de pînă la 1 050°C şi au impus forme constructive noi de cuptoare.

De asemenea, noile condiţii care asigură într-adevăr randamente mai ridicate în etilenă, necesită oţeluri speciale cu 25% crom şi 35% nichel, inerent mai costisitoare decît cele din vechile instalaţii. Recuperarea şi purificarea etilenei din gazele rezultate la piroliză reprezentînd 2/3 din costul total al unei instalaţii de obţinere a etilenei, eforturi mari pentru reducerea investiţiei şi a cheltuielilor de exploatare s-au făcut şi pe această linie.

În general, obiectivele urmărite în prezent sînt reducerea consumului de energie la compresoare, reducerea cheltuielilor de fracţionare care alături de reducerile de investiţii realizate prin creşterea capacităţilor de producţie vor permite dezvoltarea producţiei de etilenă, în anii care urmează, într-un ritm tot atît de susţinut.

★ ★ ★

★

În Ungaria este în curs de dezvoltare fabrica de anhidridă ftalică de la Füzfö, construită în anul 1958, pentru o capacitate de 1500 t/an şi care foloseşte ca materie primă naftalina. Cu unele modificări în tehnologie şi schimbarea catalizatorului, capacitatea de producţie se va dubla. Primul din cele trei reactoare va intra în funcţiune la sfîrşitul anului 1970, iar celelalte două după cîteva luni.

Know-how-ul şi catalizatorul vor fi puse la dispoziţie de firma vest-germană Krebs-Kosmo.

★

Un nou procedeu pentru fabricarea policlorurii de vinil, pus la punct de Societatea Shin-Etsu, se aplică industrial în Japonia, în instalaţia construită la Kashima.

Metoda include introducerea în procesul de fabricaţie a polimerizatoarelor de mare capacitate, care ajunge pînă la 135 m^3.

Capacitatea iniţială este de 210 000 t/an, utilizînd şapte reactoare de polimerizare, putînd ajunge la 300 000 t, atunci cînd se vor mai folosi încă trei polimerizatoare.

★

În cadrul complexului chimic de la Geismar — S.U.A. se construieşte o instalaţie pentru producerea anuală a circa 45 000 t metildifenildiizocianat, component de bază în fabricarea spumelor rigide de uretan. Producţia va începe în anul 1972. Proiectarea şi construcţia sînt asigurate de Societatea Badger.

În cadrul Complexului chimic de la Gela — Italia, se apropie de sfîrşit construcţia fabricii de fosfat monoamoniacal (MAP) sub formă de praf, care urmează să producă la sfîrşitul anului 1970, începutul anului 1971. Instalaţia lucrează după procedeul Fisons, fiind cea de-a treia uzină realizată în ultimile 6 luni care aplică această metodă, una fiind în Japonia şi alta în Ecuador. Produsul finit se foloseşte la obţinerea îngrăşămintelor NPK.
De curînd a fost semnat un contract de colaborare privind construirea de către Uniunea Sovietică în Ungaria a unei fabricii de azotat de potasiu cu o capacitate de 480 t/zi (160 000 t/an). Investiţiile sînt estimate la 11,7 mil. $.

★

În Slovacia, la Sala, se construieşte o fabrică de acid azotic cu o capacitate anuală de 230 000 t, care va aplica procedeul Stamicarbon. Acesta se realizează cu ajutorul tehnic al firmei Krebs şi va intra în funcţiune la sfîrşitul anului 1972.

★

Un al doilea complex petrochimic integrat a fost planificat a se construi în Turcia, la Aliaga, pe coasta Mării Egee.
Investiţiile totale vor fi de aproximativ 300 mil $.
Complexul va fi dat în funcţiune în 1974, cînd va începe să producă fabrica de etilenă la capacitatea de 200 000 t/an.
Capacitatea principalelor unităţi şi data intrării în funcţiune sînt următoarele:

Produsul	Data intrării în funcţiune	Capacitatea, t/an
Etilenă	1974	200 000
Propilenă	1974	146 000
BTX	1974	150 000
Polipropilenă	1974	35 000
Stiren	1974	33 700
Polietilenă de densitate joasă	1974	45 000
Polietilenă de densitate mare	1974	30 000
Clorură de vinil monomer	1977	94 500
Policlorură de vinil	1974	91 000
Oxid de etilenă	1974	46 000
Etilenglicol	1974	30 000
Polistiren	1974	32 000
Anhidridă ftalică	—	29 000
Dimetiltereftalat	—	30 000
Caprolactamă	—	30 000

★

În S.U.A. la Rock House — Texas, a început să producă la capacitatea proiectată, 1 000 t/zi sulf, prima fabrică ce foloseşte ca materie primă gipsul. Instalaţia aplică metoda Elcor. Darea în funcţiune a durat circa 18 luni, datorită modificărilor care au apărut ca necesare în timpul probelor tehnologice.

★

În Republica Federală a Germaniei, la Ludwigshafen, pînă la sfîrşitul anului 1973, producţia de răşini pe bază de acrilonitril — butadienă — stiren (ABS) va creşte de la 22 000 t/an la peste 60 000 t/an, ca urmare a cererii mereu crescînde pe piaţa mondială.

★

În Grecia, la Stylis, urmează să intre în producţie la începutul anului 1972 un complex de îngrăşăminte, unde se vor produce anual 247 500 t acid azotic, 165 000 t sulfat — azotat de amoniu, 115 000 t azotat de amoniu şi 594 000 t îngrăşăminte complexe.

★

În S.U.A., două firme specializate, au pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea economică a metanolului cunoscut sub denumirea de metoda CCI — Pritchard. Acesta a fost verificat într-o instalaţie industrială din Montreal — Canada, care lucrează după metoda obişnuită, la temperatură şi presiune ridicată, şi utilizează drept catalizator oxizi de zinc şi crom. Capacitatea instalaţiei a crescut în acest caz cu 120 t/zi, ceea ce reprezintă 16% faţă de cea iniţială.
Procedeul, cu mici modificări, poate fi uşor adaptat în instalaţiile existente de metanol sau amoniac.

★

În U.R.S.S., la Nevinnomysk, este în construcţie o fabrică de amoniac de 338 000 t/an azot, care se realizează în colaborare cu Societatea japoneză Toyo Engineering, ce asigură proiectarea şi ingineria. Fabrica va lucra după procedeul M. W. Kellogg.

★

După cercetări care au durat cîţiva ani, Societatea Girdler a pus la punct utilizarea unui nou catalizator pentru oxidarea amoniacului în procesul de fabricare a acidului azotic. Acest catalizator nu conţine platin sau alt metal nobil; se pare că este pe bază de cobalt şi se prezintă sub formă de pelete.
Performanţele noului catalizator au fost stabilite într-o instalaţie industrială de 180 t/zi, care a lucrat paralel cu una de aceeaşi capacitate şi a utilizat catalizatorul clasic pe bază de platin. S-a constatat astfel că timp de peste un an activitatea catalizatorului nu a scăzut, nefiind necesară schimbarea lui. De aici au rezultat economii la întreţinere şi mînă de lucru.

★

În Canada, la Ram River, se construieşte o instalaţie pentru recuperarea sulfului din gazele naturale, cu o capacitate anuală de 600 000 t, fiind cea mai mare de acest fel. Aceasta va costa 25 mil $ şi va prelucra zilnic 220 000 m^3 gaze pe zi, cu 33% H_2S. Producţia de sulf este prevăzută să înceapă la începutul anului 1971.

★

În Anglia, la Stallingborough, a intrat în funcţiune fabrica de oxid de titan cu o capacitate de 40 000 t/an, cea mai mare din ţară care lucrează după metoda cu clor.
Construcţia instalaţiei a început în septembrie 1968 şi s-a terminat în noiembrie 1969.
Se vor produce mai multe calităţi de pigmenţi utilizaţi în industria vopselelor, a cauciucului — materialelor plastice, care vor fi superiori celor obţinuţi după metoda cu acid sulfuric.

★

În Anglia a fost pus la punct un nou procedeu pentru recuperarea bioxidului de sulf din gazele de ardere rezultate la centralele termice folosindu-se ca agent de absorbţie o soluţie concentrată de formiat de potasiu, la temperatura de 95°C. După spălare, soluţia de tiosulfat reacţionează la 280°C cu excesul de formiat, rezultînd carbonat de potasiu şi hidrogen sulfurat. Acesta din urmă este transformat în sulf după metoda Claus, iar carbonatul de potasiu în formiat, care se recirculă.
Recuperarea costă sub 2 $/t de cărbune cu 3,5% sulf, pentru un randament de absorbţie de 88 şi de 95% în procesul Claus.
O instalaţie industrială este în funcţiune pe lîngă o centrală termică cu o putere instalată de 1 300 M.W.

★

În Norvegia, la Eitrheim, a început să producă instalaţia de fluorură de aluminiu cu o capacitate de 20 000 t/an. Aceasta a fost proiectată şi realizată de Societatea Swiss Company Buss A.G.
În cadrul aceleiaşi intreprinderi se va construi şi o fabrică de acid fluorhidric, care va utiliza ca materie primă fluorura de calciu şi acid sulfuric.

★

În cadrul complexului de la Scarlino — Italia, Societatea Montedison construieşte o fabrică de bioxid de titan cu o capacitate anuală de 54 000 t, care va lucra după metoda cu acid sulfuric.
De asemenea, într-un viitor apropiat, este prevăzută realizarea a încă unei instalaţii de 30 000 t/an, care va aplica procedeul de clorurare.

★

Producţia de polimeri a Cehoslovaciei este prevăzută a ajunge în anul 1975 la 560 000 t, iar în anul 1980 la 680 000 t.
Cele mai mari creşteri se vor înregistra în Slovacia, unde în prezent se produce 50% din totalul de polimeri.
Consumul de materiale plastice s-a dublat faţă de anul 1965, ajungînd la 16,5 kg pe cap de locuitor.

★

În Bulgaria, în cadrul Combinatului de la Kremikovtsi, se construieşte o instalaţie pentru producerea kriptonului din aer. Aceasta va avea o capacitate de 100 l/h şi va lucra după un procedeu, pus la punct în Uniunea Sovietică.
Kriptonul va înlocui argonul la filarea tungstenului.

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Căldura de adsorbţie a unor hidrocarburi uşoare şi a amestecurilor lor pe cărbune activat. Adsorbţia s-a dovedit un mijloc bun pentru separarea componenţilor din gaze naturale sau alte surse de gaze industriale.
În articol se prezintă o analiză termodinamică asupra căldurii de adsorbţie, bazată pe teoria Myers-Prausnitz asupra soluţiei ideale a fazei adsorbite, după care se trece la datele de echilibru de adsorbţie (Ray şi Box) pentru o aplicaţie ilustrativă. Sînt prezentate rezultate folositoare pentru calcularea căldurii de adsorbţie la metan, etan, etilenă, propan şi *n*-butan şi a amestecurilor lor pe cărbune activat la temperaturi de la 100 la 400°F şi presiuni de circa 200 psi.
Întrucît informaţii asupra echilibrului de faze sînt necesare pentru calcularea influenţelor căldurii, este prezentată de asemenea diagrama de lucru care permite prezicerea echilibrelor de adsorbţie ale amestecurilor acestor componenţi în domeniul condiţiilor menţionate.

Snyder, Ch. F. şi Kwang-Chu Chav, Ind. Eng. Chem., Fundam., **9**, nr. 3, aug. 1970, p. 437.

Tensiunea superficială a unor soluţii neapoase de săruri. Există diferite teorii propuse cu privire la tensiunea superficială a soluţiilor. În lucrare sînt prezentate rezultatele determinărilor tensiunii superficiale a cinci solvenţi organici (dimetilformamidă, dimetilsulfoxid, acetonă, metanol şi metilamină) în intervale limitate de temperatură, cum şi a unor săruri (halogenuri alcaline) în trei solvenţi (dimetilformamidă, metanol şi acetonă) la 25°C, în absenţă de umiditate. Datele obţinute în cazul solvenţilor puri sînt comparate cu cele existente — dacă este cazul — în literatură, pe cînd cele stabilite în cazul soluţiilor sînt discutate în lumina diferitelor teorii moderne cunoscute.

Stairs, R. A., Rispin, W. T. şi Makhija, R. C., Canadian J. Chem., **48**, nr. 17, sept. 1970, p. 2 755.

Echilibrul lichid-lichid în sistemul cuaternar *m*-xilenol—piridină—*n*-hexan—acid acetic. S-a studiat echilibrul fazelor lichide în sistemul cuaternar *m*-xilenol (2,6-dimetilfenol)—piridină—*n*-hexan—acid acetic la 25°C.
Sînt arătate considerentele pe baza cărora s-a studiat acest sistem. Pe măsura creşterii conţinutului în amestecuri a xilenolului, regiunea eterogenă a sistemului ternar piridină—acid acetic-hexan se micşorează. La o concentraţie a xilenolului de 84% în tetraedru se realizează punctul critic al celor patru componenţi. Se arată că la toate rapoartele dintre acid acetic şi xilenol reacţia dintre piridină şi acid acetic este mai puternică decît cea cu xilenol.

Krupatkin, I. L. şi Andreeva, P. I., J. Obş. Him., **40**, nr. 9, sept. 1970, p. 1 913—1 915.

Reacţia termică a propenei. Cinetică. A fost studiată cinetica reacţiei termice a propenei în domeniul de temperatură 703—854°C şi presiune atmosferică în unele cazuri folosindu-se drept diluant azot de mare puritate. Cei mai importanţi produşi ai reacţiei sînt: etilenă, metan, hidrogen, butene şi butadienă, în raport aproximativ 5 : 3 : 1 : 1 : 1, în etapele iniţiale ale reacţiei. Butenele au fost mai mult 1-butenă. De asemenea, au fost identificate izobutena şi *trans*- şi *cis*-2-butene, cum şi o serie de produşi minori, ca: ciclopentadienă, metilciclopentenă, hexadiene, ciclopentenă, benzen, toluen, etan, acetilenă, hidrocarburi aromatice policiclice. Selectivităţile formării acestor produşi, cu excepţia acetilenei şi etanului sînt aproape independente de temperatura în domeniul de temperatură studiat şi conversii de la 2,3 la 43% mol.
De asemenea a fost studiată influenţa presiunii parţiale a propenei asupra selectivităţilor produsului la raport molar propenă: azot de 1 la 3, 1 la 1 şi 3 la 1, la temperatură de 804°C şi timpi de rezidenţă de 0,25 la 0,29 s. Influenţa acestei presiuni parţiale asupra vitezei de dispariţie a propenei duce la o ecuaţie de ordinul 3/2. Se dă expresia pentru constanta de viteză.

Kunugi, T., Sakai, T., Soma, K. şi Sasaki, Y., Ind. Eng Chem., Fundam., **9**, nr. 3, aug. 1970, p. 314.

Cercetări în domeniul coloranţilor arilmetanici. XI. Studiul influenţei substituentului asupra cineticii formării derivaţilor *n*-dimetilaminodifenilantipirilcarbinolului. S-a studiat cinetica formării *meta*- şi *para*-derivaţilor *p*-dimetilaminodifenilantipirilcarbinolului în soluţii apoase în intervalul de temperatură 20—50°C. Influenţa substituentului asupra constantei de viteză este dată de ecuaţia Yukawa-Tsuno. În seria reactivă studiată se respectă corespondenţa izocinetică ($\beta = 385 \pm 5$°K). Astfel, la fel ca şi în seria coloranţilor din grupa verdelui de malahit, o dată cu întărirea caracterului electronacceptor a substituenţilor, mărimile $\Delta H^{\neq}$ şi $\Delta S^{\neq}$ scad.

Sinev, V. V., Şepel, E. P. şi Ghinzburg, O. F., J. Org. Him. 6, nr. 9, sept. 1970, p. 1 908—1 911.

Cinetica descompunerii termice a propanului cu folosirea plasmotronului. S-a efectuat o cercetare experimentală a pirolizei propanului într-un reactor cu echicurent cu jet de plasmă de argon. Se propun ecuaţiile pentru determinarea constantei aparente totale a vitezei de piroliză a propanului şi a formării produşilor de piroliză (hidrogen, metan, etan, etilenă, acetilenă). Pe baza datelor experimentale s-au determinat: valorile constantelor de viteză a pirolizei propanului şi a formării acetilenei, energiile de activare a pirolizei propanului (41,4 kcal/mol) şi de formare a acetilenei (30,9 kcal/mol).
Cercetarea experimentală a pirolizei propanului cu ajutorul jetului de plasmă de argon s-a efectuat într-un interval mare de temperatură (3 070—9 400°C) şi la diferite viteze de alimentare cu materie primă.

Fedoseev, S. D. şi Artamonov, E. V., Kinetika i Kataliz, **11**, nr. 5, sept.—oct. 1970, p. 1 102—1108.

Spectrele optice de absorbţie şi activitatea catalizatorilor de oxid de crom folosiţi la dehidrogenarea izopentanului. Au fost măsurate spectrele de absorbţie (300—1000 nm) şi activitatea catalitică a catalizatorilor de oxid de crom în reacţia de dehidrogenare a izopentanului. Drept suporţi au fost utilizaţi γ-Al_2O_3, SiO_2, BaO, CaO, BeO şi MgO.
Activitatea catalitică a probelor a fost studiată într-un sistem continuu cu strat fix de catalizator, la 530°C, viteza volumară de 2,0 h^{-1}, timp de 1 oră. Activitatea cea mai ridicată au avut-o catalizatorii pe suport de γ-Al_2O_3 cu sau fără adaos de promotor (CeO_2, Rb_2O_3, Cs_2O, K_2O, La_2O_3, Yb_2O_3) — spectrul lor de absorbţie avînd benzi de maximum de absorbţie la 380, 450 şi 600 nm (datorate ionilor de Cr^{6+}—380 nm — şi Cr^{3+} — 370, 450, 600 nm). În scopul obţinerii de informaţii suplimentare referitoare la modul în care se găseşte cromul pe suporţii studiaţi s-a cercetat modificarea spectrelor optice în procesul de prelucrare termică a probelor iniţiale uscate între 100 şi 600°C în aer.

Alieva, S. M., Dadaşev, B. A., Kotov, E. I., Sarîdjanov, A. A. şi Kasimova, S. A., Kinetika i Kataliz, **9**, nr. 5, sept—oct. 1970, p. 1 220—1 224.

Utilizarea ultramarinului drept catalizator în procesele de cracare. S-a stabilit experimental că ultramarinul, pigment albastru sintetic din familia silicoaluminaţilor cu sulf ($Na_3Al_3Si_6O_{24}S_2$), prezintă proprietăţi catalitice. Se presupune că activitatea catalitică a ultramarinului se datoreşte existenţei în structura compusului a unor radicali liberi care conţin sulf. S-a stabilit că ultramarinul poate fi utilizat în mod avantajos în procesele de cracare catalitică a ţiţeiului, ducînd la obţinerea unor cantităţi mai mari de benzine şi mai mici de gaze, comparativ cu cele obţinute pe catalizatorii industriali uzuali.

Malinski, R., Chemik, **23**, nr. 8, 1970, p. 298—299.

Metode pentru măsurarea conductibilităţii termice efective a catalizatorilor în regim staţionar. Fenomenele de schimb de căldură care au loc în reactoarele catalitice constituie un indiciu dintre cele mai importante asupra desfăşurării proceselor din reactor. S-au studiat experimental pe o serie de catalizatori (Ni—W, Co—Mo, Cr—Al_2O_3, Ag, Cu—MgO) relaţiile existente între proprietăţile catalizatorului şi ale amestecului de reacţie şi conductibilitatea termică a

catalizatorului respectiv. Se indică cîteva metode pentru determinarea conductibilităţii termice a catalizatorilor şi se dau schemele de principiu ale aparaturilor de lucru utilizate.

Jiratova, K. şi Horák, J., Chem Prùmysl., **20 (45)**, nr. 9, 1970, p. 421–426.

Influenţa compuşilor sulfului din catalizatorii de fier pentru sinteza amoniacului asupra structurii şi proprietăţilor acestora. S-a cercetat influenţa pe care o exercită sulful şi unii compuşi ai sulfului ($FeSO_4$, S, FeS, FeS_2) adăugaţi în cantităţi pînă la 3% în catalizatorii pe bază de fier, utilizaţi pentru sinteza amoniacului. S-a stabilit că activitatea catalizatorilor depinde de forma sub care se introduce sulful în masa catalizatorului, acţiunea de otrăvire datorită adausurilor descrescînd în seria: $FeS_2 > FeS > S > FeSO_4$. În decursul procesului de obţinere a catalizatorilor, cea mai mare parte din sulful introdus în şarjă se elimină prin ardere, gradul de îndepărtare a sulfului crescînd proporţional cu temperatura de lucru. În modul acesta s-a stabilit că efectuarea operaţiei de topire a masei de catalizator la temperaturi cît mai ridicate asigură o îndepărtare avansată a sulfului chiar în cazurile cînd materiile prime sînt considerabil impurificate cu sulf.

Cistozvonov, D. B., Sobdevski, V. S., Marahoveţ, L. N., Litkin, V. P. şi Kirillov, J. P., Izv. Vîsşih Ucebn. Zavadenii. Him i Him. Tehn., **13**, nr. 8, 1970, p. 1 161–1 164.

Modificarea catalizatorului de Ni-Raney cu niobiu. S-a studiat influenţa compoziţiei de fază a aliajelor de turnare şi temperate Ni–Nb–50% gr. Al şi $NiAl_3$–Nb asupra cineticii hidrogenării maleatului de potasiu şi acetonei în soluţie KOH 0,1 n, a 1-heptanului şi fenilacetilenei în etanol 96% pe catalizatorii scheletici preparaţi din ei.
Metalografic şi röntgenografic s-a stabilit că aliajele Ni–Nb–Al se compun din $NiAl_3$ (faza ε), Ni_2Al_3 (faza δ) şi $NbAl_3$. Pe baza rezultatelor analizei cantitative roentgenostructurale s-a dedus că introducerea niobiului în aliajul Ni–50% gr. Al are dept consecinţă creşterea conţinutului în faza –ε. Activitatea specifică a catalizatorilor de Nb-Ni–Raney în reacţiile de hidrogenare a compuşilor nesaturaţi este corelată cu conţinutul fazei ε în aliajele iniţiale.

Fasman, A. B., Petrov, B. F., Lainer, D. I. şi Cerkaşina, N. V., Kinetika i Kataliz, **9**, nr. 5, sept.–oct. 1970, p. 1 262–1 266.

Deosebiri în transformările catalitice ale ciclohexanului pe paladiu, platină, rodiu. S-a comparat activitatea catalizatorilor de paladiu, platină şi rodiu, fără suport în reacţia de dehidrogenare a ciclohexanului. Experimentările s-au efectuat într-o instalaţie continuă, sub vid înaintat, cu spectrometru de masă de radiofrecvenţă.
S-au ridicat şi interpretat spectrele de masă ale ciclohexanului şi produşilor de dehidrogenare pe paladiu la 300°C, la temperatura de incandescenţă şi la 20°C, a ciclohexanului şi a produşilor de transformare a ciclohexanului pe platină la 20°C şi la temperatura de incandescenţă.
S-a stabilit influenţa temperaturii asupra conţinutului în ciclohexenă şi benzen în produşii de transformare a ciclohexanului lucrîndu-se în curent de azot pe catalizator de platină şi paladiu.

Griaznov, V. M., Pavlova, L. F., Huares, E. şi Rivera, P., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him., **194**, nr. 2, 1970, p. 355–358.

INGINERIE CHIMICĂ

Studii hidrodinamice şi de transfer de masă în coloane de absorbţie cu umplutură. I. Dispersie axială de lichid. A fost efectuat un studiu asupra curgerii de lichid neideal în coloane de absorbţie cu umplutură. Modelul stabilit ţine seamă de concentraţia în cele două regiuni – dinamică şi statică – ale unei substanţe trasoare injectată în faza lichidă. Se consideră că dispersia se produce în regiunea dinamică, iar transferul de masă între cele două regiuni. Pentru ambele cazuri au fost stabilite ecuaţii diferenţiale. Curbele care reprezintă concentraţia în funcţie de timp a trasorului în strat au fost calculate cu maşină electronică pentru un domeniu larg de parametri. Sînt discutate influenţa mărimii umpluturii, a vitezei de curgere şi a înălţimii stratului asupra parametrilor modelului, adică numărul Peclet, coeficienţii de transfer de masă şi raportul între lichidul static şi cel dinamic. Rezultatele sînt comparate cu cele cunoscute în literatură.

Bennett, A. şi Goodridge, F., Trans. Inst. Chem. Eng., **48**, nr. 10, oct. 1970, p. 232.

Studii hidrodinamice şi de transfer de masă în coloane de absorbţie cu umplutură. II. Măsurarea suprafeţei interfaciale totale. Multe din nesiguranţele în determinarea coeficienţilor de transfer de masă individuali se datoresc lipsei de cunoaştere a mărimii suprafeţei interfaciale în care se produce transferul de masă.
Metoda propusă pentru a veni în ajutorul acestei probleme constă în absorbirea unor cantităţi trasoare de $^{12}CO_2$ radioactiv într-o soluţie diluată de hidroxid de sodiu şi măsurarea vitezei de absorbţie cu un contor cu scintilaţie. În acest caz, coeficientul de transfer de masă individual este independent de condiţii hidrodinamice, iar suprafaţa interfacială totală poate fi măsurată. Sînt discutate influenţa vitezei de curgere a gazului şi a lichidului, precum şi a mărimii umpluturii asupra suprafeţei interfaciale totale.
Concluziile obţinute sînt comparate cu cele ale altor cercetători.

Bennett, A. şi Goodridge, F., Trans. Inst. Chem. Eng., **48**, nr. 10, oct. 1970, p. 241–244.

Metoda rapidă pentru determinarea tensiunilor de vapori. Se descrie principiul unei metode pentru determinarea tensiunilor de vapori la temperaturi ridicate ale substanţelor solide, caracterizate prin tensiuni de vapori scăzute (oxizi metalici, compuşi intermetalici, metale). Metoda se bazează pe determinarea cantităţii de substanţă condensată pe o bandă metalică rece, montată în zona de evaporare a substanţei cercetate. Instalaţia permite determinarea tensiunilor de vapori ale substanţelor care în intervalul de temperaturi de 50–1400°C prezintă tensiuni ale vaporilor saturaţi cuprinse între 10^{-1} şi 10^{-7} mm Hg. Pentru ilustrarea metodei se prezintă modul de lucru şi valorile obţinute pentru tensiunile de vapori ale cobaltului metalic în intervalul de temperatură 980–1210°C şi ale oxidului de bismut, Bi_2O_3, în intervalul de temperaturi 390–650°C.

Aksenov, S. I., şi Ilin, V. K., J. Neorg. Him., **15**, nr. 10, oct. 1970, p. 2 843–2 847.

O metodă dinamică simplă pentru determinarea entalpiilor de amestecare. Metoda propusă se bazează pe ideea că la multe sisteme de amestecuri, entalpia de amestecare poate fi determinată principial dacă cei doi parteneri ai reacţiei sînt aduşi la aceeaşi temperatură, într-un reactor izolat adiabatic, iar răcirea sistemului rezultată este compensată printr-un adaos de energie. În acest caz, energia adăugată corespunde întocmai entalpiei reacţiei.
Dispozitivul este simplu din punct de vedere experimental, drept cameră de amestecare folosindu-se o trompă de apă izolată termic cu o manta de vid, iar încălzirea efectuîndu-se electric.
Cu sistemul propus s-a determinat, drept test, entalpia de diluare a diferitelor soluţii de azotat de amoniu. Rezultatele obţinute concordă cu cele cunoscute din literatură.

Li Ping-Lu, Schäfer, K., Schuller, D. şi Stiern, M. Chem. Ing.-Tech., **42**, nr. 19, oct. 1970, p. 1 195–1 197.

Reactor cu funcţionare continuă cu agitare pentru studiul cineticii proceselor heterogene. S-a proiectat şi s-a construit un nou tip de reactor cu funcţionare continuă, prevăzut cu agitator mecanic cu paletă, destinat pentru studiul cineticii proceselor heterogene. Se dă schema de execuţie a reactorului şi se descrie aplicarea acestuia pentru studiul cineticii procesului catalitic de amonoliză oxidantă a propenei, indicîndu-se modul de dozare a substanţelor şi sistemul de colectare al produselor de reacţie. Experimentările au confirmat aplicabilitatea utilajului pentru cercetarea diferitelor procese eterogene.

Perkowski, J., Beres, J. şi Taniewski, M., Przem. Chem., **49**, nr. 10, 1970, p. 602–604.

Proiectarea autoclavelor. Proiectarea autoclavelor este unul din cele mai importante domenii din chimia şi tehnologia presiunilor înalte. Articolul este elaborat pe baza unui material selecţionat din bogata literatură, cunoscută cu privire la proiectarea autoclavelor. După o scurtă introducere referitoare la teoria proiectării autoclavelor, sînt prezentate aspecte asupra celor mai noi dezvoltări în materiale de construcţii, metode de fabricare, încercări de materiale, proiectarea şi construcţia echipamentelor auxiliare.
Articolul are 20 de referinţe bibliografice.

Raghavan, K. V., Chem. Process. Eng., **51**, nr. 10, oct. 1970, p. 81.

CHIMIE ANORGANICĂ

Obţinerea zirconatului de bariu din precipitatul mixt de carbonat de bariu şi hidroxid de zirconiu. S-a studiat prin metode chimice, termogravimetrice şi roentgenografice procesul de obţinere a zirconatului de bariu din precipitatul de $BaCo_3$ şi $ZrO(OH)_2$. Reacţiile în fază solidă, care duc

la formarea $BaZrO_3$, încep la temperaturi relativ joase, desăvîrşirea sintezei şi obţinerea unor randamente ridicate devin însă posibile numai în intervalul de 1100—1200°C, avînd loc conform reacţiilor:

$$ZrO(OH)_2 = ZrO_2 + H_2O$$
$$BaCO_3 + ZrO_2 = BaZrO_3 + CO_2$$

Cercetările efectuate au arătat că sinteza zirconatului de bariu din precipitatul de mai sus decurge mai uşor şi mai complet decît sinteza din amestecuri mecanice de $BaCO_3$ şi ZrO_2.

Limar, T. F. şi Savoskina, A. J., J. Neorg. Him., **15**, nr. 10, oct. 1970, p. 2 622—2 626.

Sinteza şi proprietăţile borocarburii de molibden. S-a cercetat tehnologia sintezei borocarburii de molibden pe baza următoarelor reacţii:

$$2Mo + B + C = Mo_2BC$$
$$8Mo + B_4C + 3C = 4Mo_2BC$$

Drept materii prime pentru sinteză s-au folosit: pulberea de molibden cu granulaţia de 5 microni şi puritatea de 99,6%; bor elementar cu puritatea 99,4%; carbură de bor cu un conţinut de 78% B şi 21%C, cu granulaţia de circa 30 microni; negru de fum. Şarjele, calculate stoichiometric, s-au omogenizat, s-au brichetat la o presiune de 2 t/cm² şi s-au încălzit la temperaturi de 110—1300°C. S-a obţinut borocarbura de molibden, cu greutatea specifică 8,54 ± 0,05 g/cm², punctul de topire de 2100 ± 20°C, duritatea (determinată pe material topit în prealabil) de 1800 ± 50 kgf/mm², coeficient de dilataţie termică (în intervalul 20—600°C) de (7,02 ± 0,10)—10^{-6} $grad^{-1}$.

Salibekov, S. E., Levinski, I. V. şi Lobankov, V. V., Neorgan. Materiali, **6**, nr. 9, 1970, p. 1 622—1 624.

Sinteza epitaxială a diamantului în domeniul metastabil. Se discută noua orientare în domeniul obţinerii diamantelor sintetice, bazată pe influenţa forţelor de suprafaţă ale cristalului de însămînţare de diamant asupra procesului de separare a carbonului pe suprafaţa sa.
Procesul sintezei epitaxiale se efectuează pornind de la gaze care conţin carbon (metan, acetilenă, oxizi de carbon) sau din soluţii din carbon în metale topite.
Sînt trecute în revistă lucrările şi brevetele — privind principalele metode de sinteză a diamantului în domeniul metastabil — apărute în U.R.S.S. cît şi în celelalte ţări.
În lucrare se descriu, de asemenea, obţinerea şi unele proprietăţi ale cristalelor de diamant izometrice şi filiforme obţinute pentru prima dată la presiuni scăzute.
Articolul are 22 referinţe bibliografice.

Deriaghin, B. V. şi Fedoseev, D. V., Usp. Him., **39**, nr. 9, sept. 1970, p. 1 661—1 671.

Studiul mecanismului de oxidare cu ozon a unor anioni oxigenaţi. Cu ajutorul izotopului ^{18}O s-a stabilit că în decursul procesului de oxidare cu ozon a anionilor de azotit, selenit şi fosfit, în structura anionilor de azotat, seleniat şi fosfat formaţi se regăseşte un atom de oxigen provenit din ozon. Studiul influenţei *p*H-ului mediului asupra oxidării cu ozon a azotitului şi fosfitului a arătat că viteza de reacţie creşte atunci cînd creşterea *p*H-ului duce la mărirea gradului de disociere a oxianionilor supuşi oxidării. Fenomenul se poate explica pe baza mecanismului de atac electrofil al atomului marginal de oxigen din ozon. În complexul intermediar oxigen-oxigen format, legătura se rupe şi se formează o nouă legătură între oxigenul din ozon şi atomul central al oxianionului.

Lunenok-Burmakina, V. A. şi Franciuk, T. M., Ucr. Him. J., **36**, nr. 10, 1970, p. 1 020—1 024.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Folosirea electrozilor de metal şi instalaţiile de electroliză a sării. Ultimele cercetări întreprinse de către industria spaţială au deschis o eră nouă şi în industria sodei caustice şi clorului, bazată fie pe procedeul cu catod de mercur, fie pe cel cu diafragmă.
Înlocuirea anozilor de grafit cu anozi metalici, în special în căzile de electroliză cu catod de mercur permite reducerea costurilor de fabricaţie cu circa 7 dolari/t clor, datorită faptului că se reduce consumul de energie electrică, fondurile de investiţie sînt mai reduse, iar puritatea clorului care se obţine este mai ridicată. Datorită secretului de fabricaţie, există puţine informaţii în legătură cu forma şi compoziţia anozilor metalici, însă se pare că ei sînt constituiţi dintr-un substrat de titan metalic, peste care se aplică anozi ai metalelor din grupa platinei, ca, de exemplu, oxidul de ruteniu. Spre deosebire de anozii de grafit, a căror viaţă este limitată numai la 180 de zile, anozii metalici, dimensional stabili, au o durată de minimum 4 pînă la 6 ani, după care pot fi regeneraţi prin schimbarea căptuşelii de oxizi metalici. Reducerea consumului de energie electrică se datoreşte în cea mai mare parte faptului că în cazul anozilor metalici, densitatea de curent poate fi mai mare.

*** Chem. Eng. **77**, nr. 19, 7 sept. 1970, p. 36—38.

Modelarea mecanică a secţiei de uscare şi absorbţie în unităţile de producţie a acidului sulfuric de contact. Pe baza ecuaţiilor diferenţiale care descriu caracteristicile dinamice ale schemei de funcţionare aplicate în secţia de uscare şi absorbţie a unei uzine de H_2SO_4 prin procedeul de contact, s-a întocmit un model mecanic al acestei secţii. Analiza rezultatelor obţinute în urma funcţionării modelului mecanic a arătat că pentru reglarea nivelelor de lichid ale turnurilor de uscare şi ale absorberului pentru acid oleum, se pot utiliza regulatoare care funcţionează pe baza legii de reglare proporţională. Pentru îmbunătăţirea indicilor calitativi de funcţionare a instalaţiei se impune montarea unui regulator de integrare proporţională pentru menţinerea nivelului în rezervorul absorberului de monohidrat. Se dau schemele de principiu ale secţiei productive şi a modelului mecanic şi se exemplifică modul de aplicare a metodei propuse în producţie.

Grigoriev, I. V., Egorov, U. P., Soloviev, B. I. şi Sokolski, A. K., Izv., Vissih Ucebn. Zavadenii., Him. i Him. Tehnol., **13**, nr. 8, 1970, p. 1 165—1 171.

Salifierea NH_4Cl din leşii de la filtrare în procesul de producţie a sodei. S-a cercetat politerma sistemului $NaCl—NH_4Cl—H_2O$ în legătură cu procesul de producţie a sodei. S-a dedus o ecuaţie pentru calculul randamentului procesului de carbonatare a leşiei amoniacale care conţine NH_4Cl. S-a constatat că introducerea amoniacului gazos în leşiile de la filtrare duce la o scădere considerabilă a solubilităţii NaCl şi la o creştere neînsemnată a concentraţiei NH_4Cl în soluţie. Prin carbonatarea acestor leşii se realizează o creştere a concentraţiei de NaCl şi scăderea concentraţiei de NH_4Cl. Se indică condiţiile practice de efectuare a procesului de carbonatare în condiţiile cercetate şi se prezintă schema de principiu a variantei tehnologice propuse.

Koneczny, H., Przem. Chem., **49**, nr. 10, 1970, p. 582—585.

Aspecte tehnico-economice ale creşterii capacităţilor de producţie în industria amoniacului. Se prezintă principalele probleme tehnico-economice legate de creşterea capacităţilor de producţie ale unităţilor existente de amoniac. Sînt analizate aspectele legate de investiţiile necesare şi de modificarea cheltuielilor de exploatare şi se specifică factorii tehnico-economici fundamentali care trebuie luaţi în consideraţie în calcule. Pe baza analizării unor exemple concrete, se indică metodele de calcul care pot fi utilizate pentru stabilirea capacităţii mărite optime ale uzinelor de amoniac.

Górka, K., Przem. Chem., **49**, nr. 10, 1970, p. 567—572.

Consecinţele punerilor în funcţiune cu întîrziere a instalaţiilor mari de amoniac. Caracteristica instalaţiilor de amoniac de mare capacitate (prin aceasta înţelegîndu-se instalaţiile a căror capacitate depăşeşte 600 t/zi) o constituie puternica integrare între partea energetică şi cea tehnologică, datorită recuperărilor avansate de energie. Astfel, în instalaţiile mai mici, datorită faptului că există mai multe linii tehnologice, fiecare cu rezervele sale, întreruperea funcţionării unei secţii nu înseamnă întreruperea funcţionării în ansamblu a instalaţiei. În instalaţiile mari, datorită caracterului de unicat şi a unei puternice integrări (parte din energia electrică este produsă pe baza recuperării aburului generat în proces), defectarea unui agregat duce nemijlocit la oprirea întregii instalaţii, cu toate consecinţele negative sub aspect tehnic şi economic. Pentru punerea în funcţiune a instalaţiilor este necesar un personal tehnic de înaltă calificare, dar redus la număr, toate secţiile fiind conduse dintr-o cameră centrală de comandă şi control. În funcţie de calificare, aceleaşi instalaţii de amoniac pot fi puse în funcţiune, în perioade, care pot fi cuprinse între 45 de zile şi 14 luni.

Bögner, F. şi Glasmacher, T., Nitrogen, **67**, sept.—oct. 1970, p. 27—28.

Despre influenţa vitezei sintezei asupra proprietăţilor pigmentului galben de oxid de fier. Se semnalează dependenţa între benzile la 600 cm^{-1} din spectrul I.R.

(oscilațiile de valență a legăturii Fe—O) și modificarea coeficientului de reflexie în regiunea vizibilă pentru probele de pigment galben de oxid de fier, obținute cu diferite viteze ale sintezei. Această dependență permite să se presupună că proprietățile optice ale pigmentului sînt legate de particularitățile structurale ale particulelor de pigment.

Mărirea vitezei sintezei pigmentului galben de oxid de fier după metoda cu fier vechi duce la o înrăutățire a proprietăților optice ale acestuia, în timp ce mărirea vitezei sintezei după metoda cu amoniac are ca urmare o îmbunătățire a proprietăților optice ale pigmentului.

Metoda cu amoniac de obținere a pigmentului galben de Fe_2O_3 permite desfășurarea procesului de sinteză mai intensiv (3,2 g/l.h) cu obținerea unui pigment de calitate ridicată, în timp ce prin metoda cu fier vechi se poate obține un pigment de calitate ridicată doar la viteze mici ale sintezei (0,3 g/l. h) și la concentrații mici de sulfat de fier (20—25 g/l).

Peșehonova, L. I. și Braghina, M. I., J. Prikl. Him., **43**, nr. 9, sept. 1970, p. 1 949—1 955.

ÎNGRĂȘAMINTE

Experiență de exploatare a instalațiilor de fabricare a îngrășămintelor complexe NPK prin atacul rocii fosfatice cu acid azotic. Autorii articolului descriu pe larg o serie de caracteristici ale procedeului NORSK HYDRO, ODDA pentru fabricarea îngrășămintelor complexe, rezultate în urma exploatării unei instalații industriale.

Printre datele mai importante menționate în articol sînt: cerințele de calitate a materiei prime cu conținut de fosfor, cristalizarea și separarea $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, pierderile de P_2O_5 și NH_3, folosirea de agenți antiaglomeranți pentru îngrășăminte, principalele variante ale procedeului, utilajul de bază, purificarea apelor reziduale etc.

În legătură cu valorificarea subprodusului, azotat de calciu (16% N_2), în cazul că se dorește obținerea unui îngrășămînt cu un conținut mai ridicat de azot, el poate fi convertit, prin tratare cu amoniac și bioxid de carbon, în azotat de amoniu ca atare sau într-un amestec cu un conținut de 26%N_2.

Pentru prevenirea aglomerării îngrășămintelor se pot folosi amine superioare cu puncte de înmuiere cuprinse între 30 și 70°C.

Hang, O. și Pande, O. J., Fertilizer International, nr. 15, sept. 1970, p. 7—9.

Cercetarea proprietăților ureei granulate, pudrate cu microîngrășăminte. În vederea îmbunătățirii caracteristicilor fizice și agrochimice ale ureei sintetice granulate, s-au efectuat încercări de prăfuire a granulelor cu pulbere de nămoluri manganoase, rezultate ca deșeu în fabricile de îmbogățire a minereurilor de mangan. Nămolul încercat avea compoziția 13,1% Mn; 9,82% MnO_2; 51,0% SiO_2; 7,7% Fe_2O_3; 6,92% Al_2O_3; 3,14% CaO; 1,79% MgO; 0,162% P; 0,098% S; 5,92% CO_2. S-a stabilit că pudrarea cu pulberea de mai sus reduce tendința de formare a lipiturilor dintre granule. La adăugarea unei cantități de 0,3—0,37% gr. pulbere în granule cu diametrul de peste 1,25 mm, tendința de formare a aglomerărilor în decursul depozitării ureei dispare total. Cantitatea de microelemente introduse în sol cu ureea pudrată (calculînd 200 kg uree/ha) nu depășește dozele admisibile și reprezintă pentru Mn cel mult 0,1 kg.

Ganz, S. N., Karcevski, A. V., Braghinskaia, R. I., Eribekov, D. și Lazdan, L. P., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **13**, nr. 8, 1970, p. 1 157—1 160.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Experimentarea industrială a procedeului electrolitic de prelucrare a pulberilor de plumb. A fost experimentat la scară industrială un nou procedeu pentru prelucrarea pulberilor de plumb din metalurgia plumbului. Procedeul, bazat pe solubilizarea electrochimică a pulberilor de plumb în soluții alcaline, permite recuperarea avansată a arsenului și seleniului din soluții. Procesul de lesiere alcalină concomitentă cu electroliza s-a efectuat într-o celulă de electroliză cilindrică, cu capacitatea de 1,2 m^3, prevăzută cu electrozi de oțel și agitare mecanică. Dizolvarea electrochimică a pulberilor de plumb s-a efectuat la temperatura de 75°C, la o concentrație inițială de 100 g/l NaOH, densitate de curent anodică de 3200 A/m^2 și catodică de 3000 A/m^2, timp de 5 ore, la un raport lichid:solid = 4:1. După separarea buretelui de plumb,din soluții s-a valorificat arsenul ca arseniat de sodiu (randament 92% din prafuri de convertizor și 68% din prafuri de aglomerare) și seleniul (randamente de peste 90%).

Kozmin, I. A., Davidov, E. V., Davidova, E. A., Porhunov, A. E. și Poluleah, V. I., Țvetn. Metalli, **43**, nr. 9, 1970, p. 45—48.

Extracția wolframului cu amine din soluții provenite din hidrometalurgia wolframului. În vederea simplificării schemei tehnologice aplicate în prezent în hidrometalurgia wolframului, s-a elaborat un procedeu bazat pe extracția wolframului cu amine din soluții slab acide, rezultate în actualul flux tehnologic, după faza de precipitare a trisulfurii de molibden. Pentru extracție s-au utilizat soluțiile în benzen ale unor amine alifatice ternare $C_7—C_9$. Randamentul de extracție a wolframului era practic total (99,9%). Reextracția s-a efectuat cu soluții de amoniac cu concentrația de 20—25 g/l NH_3. După concentrarea soluțiilor de reextracție s-au obținut cristale de parawolframat de amoniu, care, după spălare cu soluții amoniacale, prezentau o puritate ridicată. Procedeul propus a fost verificat cu succes la scară semiindustrială.

Petrov, M. A., Masleniţki, N. N., Poprukailo, V. M. și Davidova, A. D., Țvetn. Metalli, **43**, nr. 9, 1970, p. 40—42.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Obținerea peliculelor monocristaline de CdS și CdSe în condițiile apropiate de echilibru. A fost elaborat un nou procedeu de sinteză a peliculelor monocristaline de CdS și CdSe, prin condensare în vid, pe suporturi de orientare din mică sau leucosafir, într-un larg interval de temperaturi (300—800°C), în condiții apropiate de cele ale echilibrelor termodinamice corespunzătoare. Procedeul permite obținerea unor pelicule epitaxiale avînd un număr de dislocații de $10^3—10^5$ cm^{-1} și o mobilitate de ordinul 180 cm^2 V.s. S-a putut realiza și sinteza unor pelicule practic perfecte, cu rezistențele specifice de $10^7—10^9$ Ω.cm.

Kalinkin, I. P., Muravieva, K. K., Iurgel, I. B. Aleksovski, V. B. și Anikin, I. N., Neorgan. Materiali, **6**, nr. 9, 1970, p. 1 564—1 567.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza unor complecși π-alilici ai halogenurilor de paladiu. Complecșii π-alilici de halogenură de paladiu sînt catalizatori activi pentru carbonilarea halogenurilor de alil și eterilor de alil. Pentru compararea influenței substituenților în grupul π-alilic asupra activității catalitice este necesară o metodă generală și simplă pentru sinteza acestor compuși.

Au fost sintetizați complecși π-alilici de halogenură de paladiu cu un grup alchil sau aril substituit la atomul de carbon central, prin introducerea unei olefine într-o soluție de cloropaladit de sodiu în acid acetic glacial, în prezență de acetat de sodiu la 85°C (acetatul de sodiu deplasează echilibrul între complecșii π-olefinici și π-alilici spre complecșii π-alilici). Reacția decurge într-o singură etapă, cu randament ridicat. Pe bază de date experimentale sînt discutați natura ligandului și mecanismul sintezei.

Volger, H. C., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **9**, nr. 3, sept. 1970, p. 311—317.

Evaluarea preliminară a reactivității chimice a bisfenolilor. Bisfenolii au o largă întrebuințare în sinteza polimerilor. Pentru stabilirea tipului de inhibitor necesar a se utiliza nu sînt suficiente doar datele experimentale referitoare la reactivitatea lor. Se consideră că drept măsură aproximativă a reactivității bisfenolilor, care participă în procesele de policondensare, poate să servească densitatea π-electronică (q_0) de pe atomul de oxigen al grupării hidroxilice, aceasta fiind chiar ea însăși o măsură aproximativă a proprietăților nucleofile a bisfenolilor.

Sînt date valorile lui q_0, precum și a lui σ și pK_a ($\sigma = f_1(q_0)$, $pK_a = f_2(q_0)$) pentru o serie de fenoli substituiți în pozițiile para-, orto- și meta (R = OH, CH_3, Cl, F, NO_2), iar pentru bisfenoli se dau valorile lui q_0 și pK_a.

Valorile pentru σ și pK_a s-au calculat pe baza ecuațiilor de corelare obținute și a valorilor lui q_0 determinate cu ajutorul metodei lui Hückel.

Bocivar, D. A., Stankevici, I. V. și Vinogradova, S. V., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him., **194**, nr. 1, sept. 1970, p. 119—121

Dubla reactivitate a anionilor ambidentaţi. În articol se prezintă nivelul actual al problemei privind dubla reactivitate a anionilor ambidentaţi. Se discută legătura dintre structură şi dubla reactivitate şi se indică necesitatea de a se face distincţie netă între reacţiile controlate termodinamic şi cele controlate cinetic.
Se arată caracterul nucleofil al centrilor de reacţie a anionilor ambidentaţi. În continuare se discută modul de comportare a acestora în reacţiile de substituţie la atomul de carbon saturat (alchilare), şi anume: influenţe electronice în agentul de alchilare, efectele spaţiale, influenţa dizolvantului, influenţa cationului şi formei sub care se găseşte sarea în soluţie, influenţa altor factori (concentraţia sării ambidentate, temperatură, presiune hidrostatică); precum şi în reacţiile de substituţie la atomul de carbon nesaturat şi la heteroatomi.
Articolul are 120 de referinţe bibliografice.

Şevelev, S. A., Usp. Him., **39**, nr. 10, oct. 1970, p. 1 773–1 800.

Reducerea polarografică a ionilor carbonilici. S-a studiat reducerea polarografică a percloraţilor 2-azoniuazulenei pe fondul unui amestec etalon-tampon (amestec Britton-Robinson). Reducerea polarografică a percloraţilor 2-azoniuazulenei prezintă multe asemănări cu comportarea polarografică a tropiliului. S-a stabilit că în tot domeniul de pH (3,05–10,4) şi concentraţii studiat, reducerea percloraţilor 2-azoniuazulenei se desfăşoară după aceeaşi schemă electrochimică.
S-a determinat valoarea lui pK_{R+} pentru percloratul 1, 3, 5, 7-tetrametil-2-fenil-2-azoniuazulenei prin metodele polarografică şi spectrofotometrică, valori care sînt practic egale (pK'_{R+} = = 8,00, respectiv pK_{R+} = 7,93). Concordanţa acestor valori arată că, probabil, transformarea carbonilului în ioni are loc în cazul percloratului 1, 3, 5, 7-tetrametil-2-fenil-2-azoniuazulenei cu viteză mai mică decît în cazul percloratului tropiliului.

Timofeeva, Z. N., Lizogub, A. V., Kivokurţeva, L. N. şi Eliţov, A. V., J. Obş. Him., **39**, nr. 9, sept. 1970, p. 2 090–2 097.

Mecanismul acţiunii antioxidanţilor şi sinergismul compoziţiei lor. Este analizat mecanismul acţiunii diferitelor tipuri de inhibitori ai proceselor de oxidare a polimerilor carbocatenari, precum şi a amestecurilor de inhibitori care prezintă efect sinergetic.
Ca inhibitori sînt întrebuinţaţi: fenoli (monooxibenzofenonă, dioxibenzofenonă), amine (N,N′-difenil-*p*-fenilendiamină), compuşi cu sulf (arilsulfuri şi diarilsulfuri, polisulfuri, mercaptani), fosfiţi (trinonilfenilfosfit, tri-4-*terţ*-butilfenilfosfit). În cadrul mecanismului sinergismului compoziţiei inhibitorilor se discută despre amestecuri de inhibitori în procesele cu radicali liberi cu sulfuri, amestecuri de fenoli cu fosfiţi, amestecuri de inhibitori ai proceselor decurgînd prin radicali liberi.
Un interes deosebit prezintă stabilizatorii polifuncţionali, care constituie o nouă clasă de stabilizatori de perspectivă.
Articolul are 85 de referinţe bibliografice.

Levin, P. I., şi Mihailov, V. I., Usp. Him. **39**, nr. 9, sept. 1970, p. 1 687–1 706.

Mecanismul vulcanizării rapide cu sulf. I. Studiul formării complexului morfolinei cu sulf. Folosind metodele spectroscopiei I.R. şi UV, precum şi a RMN s-a stabilit că reacţia morfolinei cu sulful duce la formarea unui complex, în care centrul de coordinaţie este atomul de azot al grupării aminice.
Sînt arătate dependenţele deplasărilor chimice ale protonilor grupelor α- şi β-metilenice, aminice de concentraţia CCl_4, precum şi ale deplasării chimice intramoleculare a protonului grupării aminice în raport cu gruparea β-metilenică de concentraţia morfolinei sau a aductului morfolină-sulf în CCl_4.
Distribuţiile electronice în moleculele care intră în complex, sînt probabil foarte puţin modificate în comparaţie cu cele ale moleculelor separate, fapt prin care se poate explica modificarea neînsemnată a caracteristicilor spectrale ale complexului faţă de cele ale componenţilor individuali.

Şestakova, T. V., Evdokimov, A. M., Korotîşev, E. V., Reisteld, V. O. şi Kusov, A. B., J. Org. Him., **6**, nr. 9, sept. 1970, p. 1 929–1 932.

Transpoziţia Favorski. Transpoziţia scheletică a α-halogenocetonelor, cunoscută sub denumirea de transpoziţie Favorski, se întîlneşte cel mai des în seria halogenocetonelor mono- şi policiclice.
În sinteza organică, această transpoziţie moleculară se foloseşte pentru obţinerea de acizi carboxilici ramificaţi, acizi *cis*, α,β-nesaturaţi, pentru lărgirea ciclurilor compuşilor aliciclici şi, într-o măsură mai mică, a celor heterociclici, şi modificarea steroizilor. Mersul reacţiei depinde în primul rînd de structura halogenocetonei iniţiale — neputîndu-se da condiţii optime generale, ci trebuind fi tratat fiecare tip de cetonă separat. Se discută succesiv halogenocetonele alifatice, monociclice, bi- şi policiclice.
În articol este prezentată de asemenea stereochimia desfăşurării transpoziţiei Favorski şi mecanismul ei (mecanisme asimetrice şi simetrice) de deosebit interes pentru teoria chimiei organice.
Articolul are 261 de referinţe bibliografice.

Ahrem, A. A., Ustîniuk, T. K. şi Titov, I. A., Usp. Him., **39**, nr. 9, sept. 1970, p. 1 560–1 590.

Alchilarea catalitică a aminelor cu alcooli. Este descrisă o metodă generală de sinteză a 2-fenoxietil- şi 2-naftiloxietilaminelor, precum şi a derivaţilor aromatici şi heterociclici ai N-fenilpiperazinei prin metoda alchilării directe a aminelor secundare cu alcoolii corespunzători, în prezenţa unui catalizator de nichel Raney.
Alchilarea s-a făcut în mediu de benzen sau xilen, la fierbere, cu cantităţi echimolare de alcool fenoxietilic sau naftiloxietilic şi de amină secundară, cu randamente care pot depăşi şi 80%.
S-au obţinut: dimetilaminopropilmorfolina, 1-feniletil-, 1-(2-naftiloxietil)-, 1-(3-indoliletil-2)-, 1-(2-metil-3-indoliletil-2) şi 1-(2-benzimidazolilpropil-3)-4-fenilpiperazine.

Şvedov, V. I., Kricevskii, E. S., Altuhova, L. B. şi Grinev, A. N., J. Org. Him., **6**, nr. 9, sept. 1970, p. 1 830–1 832.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Un nou procedeu de fabricare a hidroxilaminei pus la dispoziţia producătorilor de caprolactamă. În procedeul clasic de fabricare a caprolactamei, la fiecare tonă obţinută se produc şi circa 4,5 t sulfat de amoniu, care ridică probleme în legătură cu plasarea sa pe piaţă, datorită conţinutului scăzut de substanţă activă, comparativ cu celelalte îngrăşăminte folosite curent.
Articolul prezintă pe larg contribuţia unui nou procedeu pus la punct în Olanda la reducerea producţiei de sulfat de amoniu, la fabricarea caprolactamei. Datorită faptului că majoritatea sulfatului de amoniu (circa 2,7 t/t) se obţin la fabricarea sulfatului de hidroxilamină, cei mai mulţi producători au încercat să găsească căi de obţinere a acesteia fără producţie suplimentară de sulfat de amoniu. Unul din procedee realizat în R.F.G. permite obţinerea hidroxilaminei prin reducerea catalitică, cu hidrogen, a oxizilor de azot, rezultaţi la oxidarea amoniacului. Este descris pe larg procedeul din Olanda, care permite atingerea acelorași rezultate, în condiţii tehnico-economice avantajoase. Se prezintă principalele consumuri specifice de materii prime şi utilităţi, precum şi o schemă tehnologică de principiu. Procedeul urmează să fie utilizat pe scară industrială la construcţia unor instalaţii noi de caprolactamă, cu o capacitate de 70 000 t/an.

*** Nitrogen, **67**, sept.–oct. 1970, p. 31–32.

Procedeul Detrex — SD oferă posibilităţi noi de fabricare a solvenţilor cloruraţi pe bază de etilenă. Procedeele clasice de fabricare a percloretilenei şi tricloretilenei bazate pe utilizarea ca materie primă a acetilenei sau etilenei, presupun obţinerea ca intermediari a tetraclor- şi pentacloretanului care, prin dehidroclorurare succesivă, conduc la produşii urmăriţi.
Noul procedeu oferă posibilitatea unei clorurări a materiei prime într-o singură treaptă — condiţiile de reacţie fiind perfect determinate şi controlate, obţinîndu-se în acest mod orice raport TCE/PCE — urmată de o dehidroclorurare a intermediarilor. Procedeul poate utiliza şi alte materii prime în afară de etilenă, ca, de exemplu, dicloretanul, şi permite, ca pe lîngă cei doi produşi menţionaţi, să se obţină şi metilcloroformul (1,1,1-tricloretanul), care este un solvent cu perspective din ce în ce mai largi, datorită faptului că nu este toxic. O altă variantă a procedeului oferă posibilitatea de a se obţine direct percloretilenă şi tetraclorură de carbon prin clorurare termică avansată la 500–700°C a hidrocarburilor inclusiv a gazelor lichefiate sau a hidrocarburilor grele clorurate, obţinute ca subprodus în diferite fabricaţii. Se prezintă în continuare cîteva elemente de eficacitate economică a procedeului respectiv, luînd ca bază preţul de transfer al produselor care este definit ca suma costurilor de producţie plus amortizarea minimă a costului instalaţiei.

Fox, S. N. şi Simon, R. W., Europ. Chem. News., (nr. spec.), 25 sept. 1970, p. 86–90.

Producerea materiei prime pentru fabricarea izoprenului în instalații de piroliză. Sînt analizate sub aspectul eficienței economice diferitele tehnologii care concură în ultima vreme la fabricarea izoprenului, ca, de exemplu, dehidrogenarea într-o treaptă a izopentanului, dehidrogenarea izoamilenelor, procedeul care utilizează ca materii prime izobutena și formaldehida (intermediar dimetildioxan), procedeul bazat pe dimerizarea propenei, cît și cel în curs de valorificare în Italia, care utilizează ca materii prime acetilena și acetona.

Ca principali parametri sînt luați în considerare valoarea materiilor prime, a utilităților, a produselor secundare, a costurilor de producție și a recuperării investiției prin beneficiu. Fără ca să se tragă o concluzie definitivă, în funcție de prețul fracțiunii C_4, respectiv al butenelor, procedeul bazat pe obținerea intermediară a dimetildioxanului apare ca cel mai interesant.

*** European Chem. Week, **18**, nr. 453, 9 oct. 1970, p. 36.

Realizări recente în tehnologia fabricării olefinelor. Autorii examinează critic ultimile tendințe în construcția instalațiilor de fabricare a monoolefinelor prin cracarea cu abur a gazelor naturale sau a fracțiunilor lichide petroliere.

Principalele secții ale instalației, ca, de exemplu, secția de cracare, secția de recuperare și purificare a gazelor și secția de tratare suplimentară pentru îndepărtarea impurităților nocive, sînt trecute în revistă, menționîndu-se diferitele îmbunătățiri aduse pe parcurs. Una din concluziile care apare ca evidentă în urma acestei examinări este consumul de energie relativ constant în cazul tuturor schemelor utilizate la secția de recuperare și fracționare, fapt care determină ca alegerea uneia sau alteia să se facă numai în funcție de flexibilitatea oferită de fiecare din ele, la operarea secției, fără ca să se producă polimerizări în anumite coloane sau fierbătoare. Se subliniază, de asemenea, importanța pe care o au schimburile de informații permanente între personalul de exploatare și proiectanți, care duc la îmbunătățiri ale schemei.

*** Europ. Chem. News, (nr. spec.), **25** sept. 1970, p. 4–8.

Transformările etilenei și *n*-butenelor în prezența aluminosilicaților amorfi și cristalini conținînd nichel. În prezența aluminosilicaților amorfi și cristalini care conțin nichel, etilena dimerizează la *n*-butene, cu o selectivitate ridicată în special, pe un catalizator de aluminosilicat de NiO amorf. Conversiile la 250°C și timp de contact 6 s sînt între 20 și 57%. În cazul *n*-butenelor — ca produși inițiali sau obținuți din etilenă, pe catalizatorii menționați — se produce o deplasare a dublei legături, au loc izomerizări și modificări de configurație, disproporționări la carbon și hidrogen și oligomerizare, cu o intensitate mai mare pe catalizatori zeolitici.

Tipul zeolitului și condițiile procesului au o influență determinantă asupra transformărilor olefinelor.

Lapidus, A. I., Avetisian, R. V., Isakov, I. I., Minacev, H. M., și Eidus, I. T., Neftehimiia, **10**, nr. 5, sept.–oct. 1970, p. 648–655.

Obținerea pirocatehinei din ciclohexenă. Se descrie o metodă îmbunătățită de obținere a pirocatehinei din ciclohexenă. Oxidarea ciclohexenei s-a făcut cu hidroperoxid de cumen în prezența catalizatorilor de V_2O_5, naftenat de Cr^{3+}, naftenat de Mo^{5+} și $MoCl_5$, la 80°C.

Cele mai bune rezultate s-au obținut în prezența naftenatului de Mo^{5+} și a $MoCl_5$ (randament 85–95%). S-a studiat influența excesului de olefină asupra vitezei de reacție și asupra descompunerii hidroperoxidului.

La un raport olefină: hidroperoxid de cumen = 10:1 și concentrația catalizatorului de 0,001 mol/mol hidroperoxid, conversia hidroperoxidului a fost de 95%, iar selectivitatea practic egală cu cea teoretică.

Cantitatea optimă de catalizator este de 0,001–0,02 mol/mol hidroperoxid. Prin saponificarea oxidului de ciclohexenă în mediu neutru se obține *trans*-1,2-ciclohexandiol, a cărui dehidrogenare duce la obținerea pirocatehinei, cu un randament de 75%.

Pauşkin, I. M., Nizova, S. A. și Şerbanenko, B. T., Neftehimiia, **10**, nr. 5, sept.–oct. 1970, p. 698–700.

CHIMIE ANALITICĂ

Metodă microcatalitică de identificare a hidrocarburilor dienice cu cromatografia de gaz. Obiectul studiului l-au constituit dienele și olefinele care se găsesc, de obicei, în produșii de piroliză a țițeiurilor: butadienă, izopren, piperilene, ciclopentadienă, 1,4-pentadienă, 1-pentenă, 1-hexenă, 3-metilpentenă-(1), ciclopentenă.

S-a pus la punct o metodă cantitativă rapidă de dozare a dienelor conjugate în amestec cu olefine, naftene, parafine cu ajutorul metodei cromatografiei de gaz și a hidrogenării catalitice pe un catalizator de paladiu obținut după metoda lui Lindlar. Sînt indicate transformările catalitice ale olefinelor, dienelor și amestecului de hidrocarburi pe acest catalizator.

Dienele se pot detecta după îndepărtarea vîrfurilor cromatografice ca urmare a reducerii, precum și apariției de noi vîrfuri, corespunzătoare olefinelor și parafinelor.

Introducerea în amestecurile analizate a α-olefinelor necesită o prelucrare suplimentară a catalizatorului cu hidroxid de sodiu pentru micșorarea activității sale la transformarea olefinelor.

Kuguceva, E. E. și Alexeev, A. V., Neftehimiia, **10**, nr. 5, sept.–oct. 1970, p. 778–783.

O nouă metodă pentru determinarea colorimetrică a nitrozaminelor după scindarea grupei n-nitrozo cu acid bromhidric în acid acetic glacial. Metoda nouă propusă pentru determinarea colorimetrică a N-nitrozoderivaților constă în scindarea acidolitică a grupei N-nitrozo cu ajutorul acidului bromhidric în acid acetic; NO^+ scindat este prins apoi prin diazotarea acidului sulfanilic și cuplarea ionului de diazomie cu N-[naftil-(1)]-etilendiamină. Sînt discutate condițiile optime ale reacției. În cazul nitrozaminelor, în general, randamentele sînt de peste 99%. În cazul nitrozamidelor, care se pot determina, de asemenea, cu metoda propusă, randamentele sînt mai mici, dar totuși superioare (cu circa 10%) celor realizate prin alte metode.

Eisenbrand, G. și Prenssmann, R., Arzneim. Forsch., **20**, nr. 10, oct. 70, p. 1 513–1 517.

Analizoare de gaz electrochimice pentru determinarea substanțelor toxice din aer. Se prezintă principiile electrochimice pe care se bazează construcția diferitelor tipuri de analizoare pentru determinarea substanțelor toxice din atmosferă. Se indică principalele tipuri de analizoare de gaz (conductometre, culonometre, polarografe), fabricate în diferite țări în scopul determinării noxelor din aer, arătîndu-se schemele de principiu ale acestora și domeniile de aplicabilitate.

Alperin, V. Z. și Saifi, R. N., J. Vses. Him. Obscesta im. D. I. Mendeleeva, **15**, nr. 5, 1970, p. 500–506.

DIVERSE

Un solvent folosit în separarea și purificarea gazelor industriale. Un nou solvent, cunoscut sub denumirea comercială de SELEXOL a început să fie folosit cu rezultate bune la purificarea gazelor industriale de componenții nedoriți, ca, de exemplu, H_2S, CO_2, COS și CS_2.

Noul solvent folosit într-o instalație industrială cu o capacitate de circa 21 mil. Nm^3/zi gaz brut a dat rezultate bune, circa 97 % din H_2S și 86 % din CO_2 fiind îndepărtați după un tratament preliminar.

Comparativ cu procedeele folosite curent pentru purificarea gazului de sinteză (tratare cu soluție 20% MEA sau carbonat de potasiu fierbinte activat), noul solvent permite reducerea costurilor de producție cu circa 50%, iar consumul de abur, apă și electricitate cu peste 70%. Constituția se pare că este apropiată de cea a dimetileterului polietilenglicolului. Este prezentată schema tehnologică bazată pe absorbția și striparea gazului, precum și anumite date de operare. Sînt prezentate de asemenea principalele proprietăți fizice și avantaje, comparativ cu ceilalți solvenți cunoscuți în prezent.

Sweney, J. W. și Valentine, J. P., Chem. Eng., **77**, nr. 19, sept. 1970, p. 54–56.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul 1, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14 Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 43404

Dubla reactivitate a anionilor ambidentaţi. În articol se prezintă nivelul actual al problemei privind dubla reactivitate a anionilor ambidentaţi. Se discută legătura dintre structură şi dubla reactivitate şi se indică necesitatea de a se face distincţie netă între reacţiile controlate termodinamic şi cele controlate cinetic.
Se arată caracterul nucleofil al centrilor de reacţie a anionilor ambidentaţi. În continuare se discută modul de comportare a acestora în reacţiile de substituţie la atomul de carbon saturat (alchilare), şi anume: influenţe electronice în agentul de alchilare, efectele spaţiale, influenţa dizolvantului, influenţa cationului şi formei sub care se găseşte sarea în soluţie, influenţa altor factori (concentraţia sării ambidentate, temperatură, presiune hidrostatică); precum şi în reacţiile de substituţie la atomul de carbon nesaturat şi la heteroatomi.
Articolul are 120 de referinţe bibliografice.

Şevelev, S. A., Usp. Him., **39**, nr. 10, oct. 1970, p. 1 773–1 800.

Reducerea polarografică a ionilor carbonilici. S-a studiat reducerea polarografică a percloraţilor 2-azoniuazulenei pe fondul unui amestec etalon-tampon (amestec Britton-Robinson). Reducerea polarografică a percloraţilor 2-azoniuazulenei prezintă multe asemănări cu comportarea polarografică a tropiliului. S-a stabilit că în tot domeniul de *p*H (3,05–10,4) şi concentraţii studiat, reducerea percloraţilor 2-azoniuazulenei se desfăşoară după aceeaşi schemă electrochimică.
S-a determinat valoarea lui pK_{R+} pentru percloratul 1, 3, 5, 7-tetrametil-2-fenil-2-azoniuazulenei prin metodele polarografică şi spectrofotometrică, valori care sînt practic egale (pK'_{R+} = = 8,00, respectiv pK_{R+} = 7,93). Concordanţa acestor valori arată că, probabil, transformarea carbonilului în ioni are loc în cazul percloratului 1, 3, 5, 7-tetrametil-2-fenil-2-azoniuazulenei cu viteză mai mică decît în cazul percloratului tropiliului.

Timofeeva, Z. N., Lizogub, A. V., Kivokurţeva, L. N. şi Eliţov, A. V., J. Obş. Him., **39**, nr. 9, sept. 1970, p. 2 090–2 097.

Mecanismul acţiunii antioxidanţilor şi sinergismul compoziţiei lor. Este analizat mecanismul acţiunii diferitelor tipuri de inhibitori ai proceselor de oxidare a polimerilor carbocatenari, precum şi a amestecurilor de inhibitori care prezintă efect sinergetic.
Ca inhibitori sînt întrebuinţaţi: fenoli (monooxibenzofenonă, dioxibenzofenonă), amine (N,N′-difenil-*p*-fenilendiamină), compuşi cu sulf (arilsulfuri şi diarilsulfuri, polisulfuri, mercaptani), fosfiţi (trinonilfenilfosfit, tri-4-*terţ*-butilfenilfosfit). În cadrul mecanismului sinergismului compoziţiei inhibitorilor se discută despre amestecuri de inhibitori în procesele cu radicali liberi cu sulfuri, amestecuri de fenoli cu fosfiţi, amestecuri de inhibitori ai proceselor decurgînd prin radicali liberi.
Un interes deosebit prezintă stabilizatorii polifuncţionali, care constituie o nouă clasă de stabilizatori de perspectivă.
Articolul are 85 de referinţe bibliografice.

Levin, P. I., şi Mihailov, V. I., Usp. Him. **39**, nr. 9, sept. 1970, p. 1 687–1 706.

Mecanismul vulcanizării rapide cu sulf. I. Studiul formării complexului morfolinei cu sulf. Folosind metodele spectroscopiei I.R. şi UV, precum şi a RMN s-a stabilit că reacţia morfolinei cu sulful duce la formarea unui complex, în care centrul de coordinaţie este atomul de azot al grupării aminice.
Sînt arătate dependenţele deplasărilor chimice ale protonilor grupelor α- şi β-metilenice, aminice de concentraţia CCl_4, precum şi ale deplasării chimice intramoleculare a protonului grupării aminice în raport cu gruparea β-metilenică de concentraţia morfolinei sau a aductului morfolină-sulf în CCl_4.
Distribuţiile electronice în moleculele care intră în complex, sînt probabil foarte puţin modificate în comparaţie cu cele ale moleculelor separate, fapt prin care se poate explica modificarea neînsemnată a caracteristicilor spectrale ale complexului faţă de cele ale componenţilor individuali.

Şestakova, T. V., Evdokimov, A. M., Korotîşev, E. V., Reisteld, V. O. şi Kusov, A. B., J. Org. Him., **6**, nr. 9, sept. 1970, p. 1 929–1 932.

Transpoziţia Favorski. Transpoziţia scheletică a α-halogenocetonelor, cunoscută sub denumirea de transpoziţie Favorski, se întîlneşte cel mai des în seria halogenocetonelor mono- şi policiclice.
În sinteza organică, această transpoziţie moleculară se foloseşte pentru obţinerea de acizi carboxilici ramificaţi, acizi *cis*, α,β-nesaturaţi, pentru lărgirea ciclurilor compuşilor aliciclici şi, într-o măsură mai mică, a celor heterociclici, şi modificarea steroizilor. Mersul reacţiei depinde în primul rînd de structura halogenocetonei iniţiale — neputîndu-se da condiţii optime generale, ci trebuind fi tratat fiecare tip de cetonă separat. Se discută succesiv halogenocetonele alifatice, monociclice, bi- şi policiclice.
În articol este prezentată de asemenea stereochimia desfăşurării transpoziţiei Favorski şi mecanismul ei (mecanisme asimetrice şi simetrice) de deosebit interes pentru teoria chimiei organice.
Articolul are 261 de referinţe bibliografice.

Ahrem, A. A., Ustîniuk, T. K. şi Titov, I. A., Usp. Him., **39**, nr. 9, sept. 1970, p. 1 560–1 590.

Alchilarea catalitică a aminelor cu alcooli. Este descrisă o metodă generală de sinteză a 2-fenoxietil- şi 2-naftiloxietilaminelor, precum şi a derivaţilor aromatici şi heterociclici ai N-fenilpiperazinei prin metoda alchilării directe a aminelor secundare cu alcoolii corespunzători, în prezenţa unui catalizator de nichel Raney.
Alchilarea s-a făcut în mediu de benzen sau xilen, la fierbere, cu cantităţi echimolare de alcool fenoxietilic sau naftiloxietilic şi de amină secundară, cu randamente care pot depăşi şi 80%.
S-au obţinut: dimetilaminopropilmorfolina, 1-feniletil-, 1-(2-naftiloxietil)-, 1-(3-indoliletil-2)-, 1-(2-metil-3-indoliletil-2) şi 1-(2-benzimidazolilpropil-3)-4-fenilpiperazine.

Şvedov, V. I., Kricevskii, E. S., Altuhova, L. B. şi Grinev, A. N., J. Org. Him., **6**, nr. 9, sept. 1970, p. 1 830–1 832.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Un nou procedeu de fabricare a hidroxilaminei pus la dispoziţia producătorilor de caprolactamă. În procedeul clasic de fabricare a caprolactamei, la fiecare tonă obţinută se produc şi circa 4,5 t sulfat de amoniu, care ridică probleme în legătură cu plasarea sa pe piaţă, datorită conţinutului scăzut de substanţă activă, comparativ cu celelalte îngrăşăminte folosite curent.
Articolul prezintă pe larg contribuţia unui nou procedeu pus la punct în Olanda la reducerea producţiei de sulfat de amoniu, la fabricarea caprolactamei. Datorită faptului că majoritatea sulfatului de amoniu (circa 2,7 t/t) se obţin la fabricarea sulfatului de hidroxilamină, cei mai mulţi producători au încercat să găsească căi de obţinere a acesteia fără producţie suplimentară de sulfat de amoniu. Unul din procedee realizat în R.F.G. permite obţinerea hidroxilaminei prin reducerea catalitică, cu hidrogen, a oxizilor de azot, rezultaţi la oxidarea amoniacului. Este descris pe larg procedeul din Olanda, care permite atingerea aceloraşi rezultate, în condiţii tehnico-economice avantajoase. Se prezintă principalele consumuri specifice de materii prime şi utilităţi, precum şi o schemă tehnologică de principiu. Procedeul urmează să fie utilizat pe scară industrială la construcţia unor instalaţii noi de caprolactamă, cu o capacitate de 70 000 t/an.

*** Nitrogen, **67**, sept.–oct. 1970, p. 31–32.

Procedeul Detrex — SD oferă posibilităţi noi de fabricare a solvenţilor clorurati pe bază de etilenă. Procedeele clasice de fabricare a percloretilenei şi tricloretilenei bazate pe utilizarea ca materie primă a acetilenei sau etilenei, presupun obţinerea ca intermediari a tetraclor- şi pentacloretanului care, prin dehidroclorurare succesivă, conduc la produşii urmăriţi.
Noul procedeu oferă posibilitatea unei clorurări a materiei prime într-o singură treaptă — condiţiile de reacţie fiind perfect determinate şi controlate, obţinîndu-se în acest mod orice raport TCE/PCE — urmată de o dehidroclorurare a intermediarilor. Procedeul poate utiliza şi alte materii prime în afară de etilenă, ca, de exemplu, dicloretanul, şi permite, ca pe lîngă cei doi produşi menţionaţi, să se obţină şi metilcloroformul (1,1,1-tricloretanul), care este un solvent cu perspective din ce în ce mai largi, datorită faptului că nu este toxic. O altă variantă a procedeului oferă posibilitatea de a se obţine direct percloretilenă şi tetraclorură de carbon prin clorurare termică avansată la 500–700°C a hidrocarburilor inclusiv a gazelor lichefiate sau a hidrocarburilor grele clorurate, obţinute ca subprodus în diferite fabricaţii. Se prezintă în continuare cîteva elemente de eficacitate economică a procedeului respectiv, luînd ca bază preţul de transfer al produselor care este definit ca suma costurilor de producţie plus amortizarea minimă a costului instalaţiei.

Fox, S. N. şi Simon, R. W., Europ. Chem. News., (nr. spec.), 25 sept. 1970, p. 86–90.

Producerea materiei prime pentru fabricarea izoprenului în instalaţii de piroliză. Sînt analizate sub aspectul eficienţei economice diferitele tehnologii care concură în ultima vreme la fabricarea izoprenului, ca, de exemplu, dehidrogenarea într-o treaptă a izopentanului, dehidrogenarea izoamilenelor, procedeul care utilizează ca materii prime izobutena şi formaldehida (intermediar dimetildioxan), procedeul bazat pe dimerizarea propenei, cît şi cel în curs de valorificare în Italia, care utilizează ca materii prime acetilena şi acetona.

Ca principali parametri sînt luaţi în considerare valoarea materiilor prime, a utilităţilor, a produselor secundare, a costurilor de producţie şi a recuperării investiţiei prin beneficiu. Fără ca să se tragă o concluzie definitivă, în funcţie de preţul fracţiunii C_4, respectiv al butenelor, procedeul bazat pe obţinerea intermediară a dimetildioxanului apare ca cel mai interesant.

*** European Chem. Week, **18**, nr. 453, 9 oct. 1970, p. 36.

Realizări recente în tehnologia fabricării olefinelor. Autorii examinează critic ultimile tendinţe în construcţia instalaţiilor de fabricare a monoolefinelor prin cracarea cu abur a gazelor naturale sau a fracţiunilor lichide petroliere.

Principalele secţii ale instalaţiei, ca, de exemplu, secţia de cracare, secţia de recuperare şi purificare a gazelor şi secţia de tratare suplimentară pentru îndepărtarea impurităţilor nocive, sînt trecute în revistă, menţionîndu-se diferitele îmbunătăţiri aduse pe parcurs. Una din concluziile care apare ca evidentă în urma acestei examinări este consumul de energie relativ constant în cazul tuturor schemelor utilizate la secţia de recuperare şi fracţionare, fapt care determină ca alegerea uneia sau alteia să se facă numai în funcţie de flexibilitatea oferită de fiecare din ele, la operarea secţiei, fără ca să se producă polimerizări în anumite coloane sau fierbătoare. Se subliniază, de asemenea, importanţa pe care o au schimburile de informaţii permanente între personalul de exploatare şi proiectanţi, care duc la îmbunătăţiri ale schemei.

*** Europ. Chem. News, (nr. spec.), **25** sept. 1970, p. 4–8.

Transformările etilenei şi *n*-butenelor în prezenţa aluminosilicaţilor amorfi şi cristalini conţinînd nichel. În prezenţa aluminosilicaţilor amorfi şi cristalini care conţin nichel, etilena dimerizează la *n*-butene, cu o selectivitate ridicată în special, pe un catalizator de aluminosilicat de NiO amorf. Conversiile la 250°C şi timp de contact 6 s sînt între 20 şi 57%. În cazul *n*-butenelor — ca produşi iniţiali sau obţinuţi din etilenă, pe catalizatorii menţionaţi — se produce o deplasare a dublei legături, au loc izomerizări şi modificări de configuraţie, disproporţionări la carbon şi hidrogen şi oligomerizare, cu o intensitate mai mare pe catalizatori zeolitici.

Tipul zeolitului şi condiţiile procesului au o influenţă determinantă asupra transformărilor olefinelor.

Lapidus, A. I., Avetisian, R. V., Isakov, I. I., Minacev, H. M., şi Eidus, I. T., Neftehimiia, **10**, nr. 5, sept.–oct. 1970, p. 648–655.

Obţinerea pirocatehinei din ciclohexenă. Se descrie o metodă îmbunătăţită de obţinere a pirocatehinei din ciclohexenă. Oxidarea ciclohexenei s-a făcut cu hidroperoxid de cumen în prezenţa catalizatorilor de V_2O_5, naftenat de Cr^{3+}, naftenat de Mo^{5+} şi $MoCl_5$, la 80°C.

Cele mai bune rezultate s-au obţinut în prezenţa naftenatului de Mo^{5+} şi a $MoCl_5$ (randament 85–95%). S-a studiat influenţa excesului de olefină asupra vitezei de reacţie şi asupra descompunerii hidroperoxidului.

La un raport olefină: hidroperoxid de cumen = 10 : 1 şi concentraţia catalizatorului de 0,001 mol/mol hidroperoxid, conversia hidroperoxidului a fost de 95%, iar selectivitatea practic egală cu cea teoretică.

Cantitatea optimă de catalizator este de 0,001–0,02 mol/mol hidroperoxid. Prin saponificarea oxidului de ciclohexenă în mediu neutru se obţine *trans*-1,2-ciclohexandiol, a cărui dehidrogenare duce la obţinerea pirocatehinei, cu un randament de 75%.

Pauşkin, I. M., Nizova, S. A. şi Şerbanenko, B. T., Neftehimiia, **10**, nr. 5, sept.–oct. 1970, p. 698–700.

CHIMIE ANALITICĂ

Metodă microcatalitică de identificare a hidrocarburilor dienice cu cromatografia de gaz. Obiectul studiului l-au constituit dienele şi olefinele care se găsesc, de obicei, în produşii de piroliză a ţiţeiurilor: butadienă, izopren, piperilene, ciclopentadienă, 1,4-pentadienă, 1-pentenă, 1-hexenă, 3-metilpentenă-(1), ciclopentenă.

S-a pus la punct o metodă cantitativă rapidă de dozare a dienelor conjugate în amestec cu olefine, naftene, parafine cu ajutorul metodei cromatografiei de gaz şi a hidrogenării catalitice pe un catalizator de paladiu obţinut după metoda lui Lindlar. Sînt indicate transformările catalitice ale olefinelor, dienelor şi amestecului de hidrocarburi pe acest catalizator.

Dienele se pot detecta după îndepărtarea vîrfurilor cromatografice ca urmare a reducerii, precum şi apariţiei de noi vîrfuri, corespunzătoare olefinelor şi parafinelor.

Introducerea în amestecurile analizate a α-olefinelor necesită o prelucrare suplimentară a catalizatorului cu hidroxid de sodiu pentru micşorarea activităţii sale la transformarea olefinelor.

Kuguceva, E. E. şi Alexeev, A. V., Neftehimiia, **10**, nr. 5, sept.–oct. 1970, p. 778–783.

O nouă metodă pentru determinarea colorimetrică a nitrozaminelor după scindarea grupei n-nitrozo cu acid bromhidric în acid acetic glacial. Metoda nouă propusă pentru determinarea colorimetrică a N-nitrozoderivaţilor constă în scindarea acidolitică a grupei N-nitrozo cu ajutorul acidului bromhidric în acid acetic; NO^+ scindat este prins apoi prin diazotarea acidului sulfanilic şi cuplarea ionului de diazomie cu N-[naftil-(1)]-etilendiamină. Sînt discutate condiţiile optime ale reacţiei. În cazul nitrozaminelor, în general, randamentele sînt de peste 99%. În cazul nitrozamidelor, care se pot determina, de asemenea, cu metoda propusă, randamentele sînt mai mici, dar totuşi superioare (cu circa 10%) celor realizate prin alte metode.

Eisenbrand, G. şi Prenssmann, R., Arzneim. Forsch., **20**, nr. 10, oct. 70, p. 1 513–1 517.

Analizoare de gaz electrochimice pentru determinarea substanţelor toxice din aer. Se prezintă principiile electrochimice pe care se bazează construcţia diferitelor tipuri de analizoare pentru determinarea substanţelor toxice din atmosferă. Se indică principalele tipuri de analizoare de gaz (conductometre, culonometre, polarografe), fabricate în diferite ţări în scopul determinării noxelor din aer, arătîndu-se schemele de principiu ale acestora şi domeniile de aplicabilitate.

Alperin, V. Z. şi Saifi, R. N., J. Vses. Him. Obscesta im. D. I. Mendeleeva, **15**, nr. 5, 1970, p. 500–506.

DIVERSE

Un solvent folosit în separarea şi purificarea gazelor industriale. Un nou solvent, cunoscut sub denumirea comercială de SELEXOL a început să fie folosit cu rezultate bune la purificarea gazelor industriale de componenţii nedoriţi, ca, de exemplu, H_2S, CO_2, COS şi CS_2.

Noul solvent folosit într-o instalaţie industrială cu o capacitate de circa 21 mil. Nm^3/zi gaz brut a dat rezultate bune, circa 97 % din H_2S şi 86 % din CO_2 fiind îndepărtaţi după un tratament preliminar.

Comparativ cu procedeele folosite curent pentru purificarea gazului de sinteză (tratare cu soluţie 20% MEA sau carbonat de potasiu fierbinte activat), noul solvent permite reducerea costurilor de producţie cu circa 50%, iar consumul de abur, apă şi electricitate cu peste 70%. Constituţia se pare că este apropiată de cea a dimetileterului polietilenglicolului. Este prezentată schema tehnologică bazată pe absorbţia şi striparea gazului, precum şi anumite date de operare. Sînt prezentate de asemenea principalele proprietăţi fizice şi avantaje, comparativ cu ceilalţi solvenţi cunoscuţi în prezent.

Sweney, J. W. şi Valentine, J. P., Chem. Eng., **77**, nr. 19, sept. 1970, p. 54–56.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul 1, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică «Arta Grafică». Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 43404

Uzina Chimică Valea Călugărească

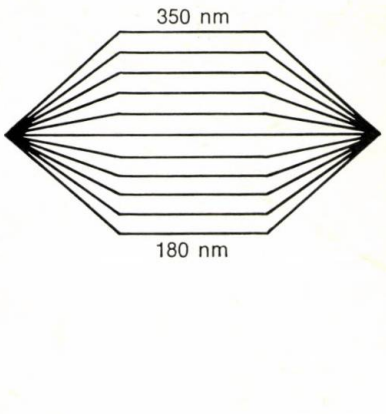
PRODUSE FOSFATICE
PRODUSE SULFURICE

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE BUCUREȘTI

DEUTERIUMLAMPEN

ORIGINAL - HANAU

Für Industrie und Labor



PENTRU INDUSTRIE ŞI LABORATOARE

LĂMPI DEUTERIUM

Lămpi Deuterium
pentru spectroscopii UV
Capacitatea de 30 W pînă la 150 W
Mare stabilitate,
intensitate înaltă,
durată lungă de funcţionare

Vă rugăm cereţi prospectele noastre detaliate

REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

Service" şi asistenţă tehnică oferim în ţară

6450 HANAU

ORIGINAL HANAU
QUARZLAMPEN GMBH

ORIGINAL HANAU

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de specialité

par

PUBLICOM

AGENCE ROUMAINE DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest — Roumanie
Téléphone: 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM, Bucarest

RÉCLAME

• *Moderne* • *Frappante* • *Efficiente*

adressée au marché roumain en pleine évolution

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

CENTRALA INDUSTRIALA DE ANVELOPE SI MASE PLASTICE

Danubiana BUCUREȘTI

VICTORIA FLOREȘTI

Șos. Olteniței 181
București
Tel. 23.42.80
Telex 276

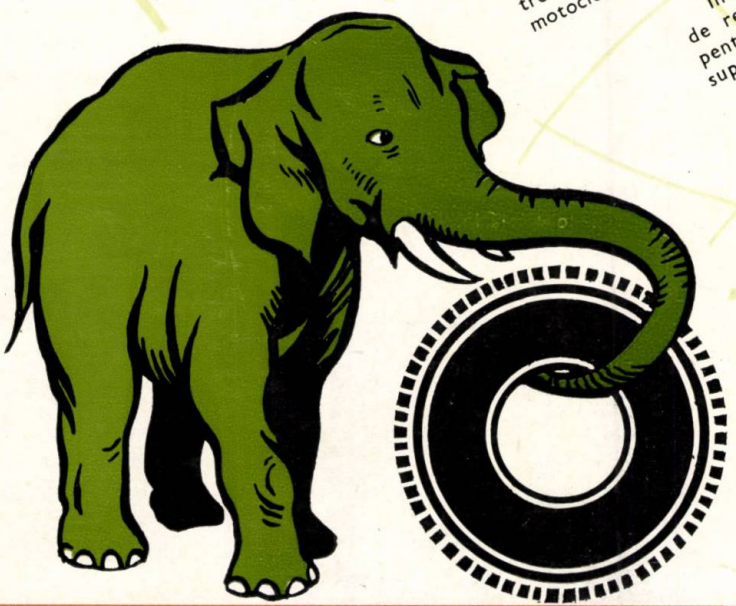
PRODUCE: ANVELOPE ȘI CAMERE DE AER

care asigură următoarele avantaje:

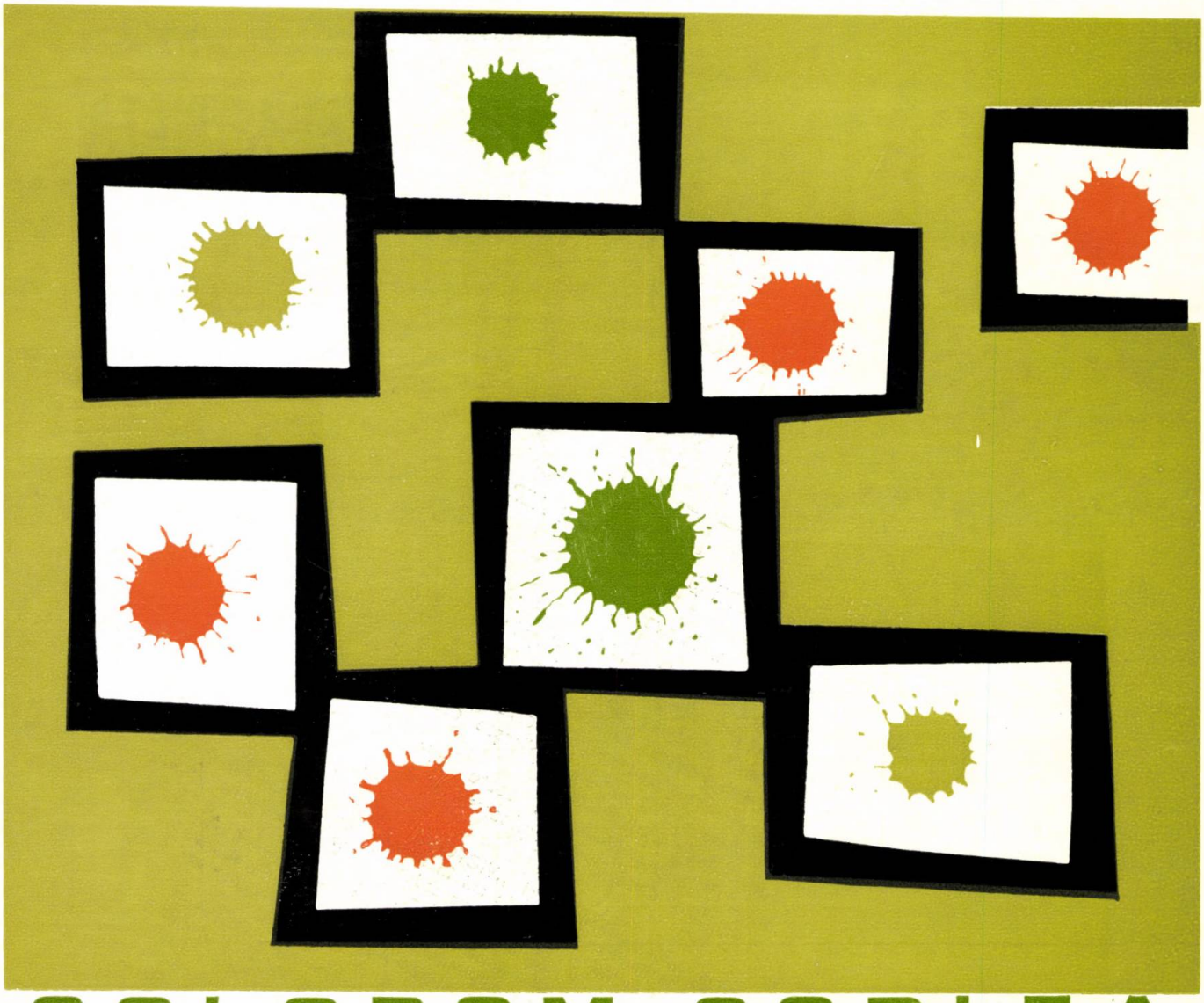
– securitate în exploatare;
– creșterea confortului și supleței;
– creșterea randamentului kilometric;
– aderență perfectă de șosele fără a derapa în curbe;
– diminuarea consumului de carburant;
– durabilitatea sporită, depășește cea mai exigentă normă de exploatare;
– calități superioare la toate profilele adecvate oricăror condiții de exploatare la sol.

Uzinele „DANUBIANA" și „VICTORIA" reprezintă sinteza experienței acumulate de zeci de ani în sectorul construcției de anvelope, care au introdus ultimele procedee tehnice și instalațiile cele mai moderne în fabricația anvelopelor.
Controlul tehnic al laboratoarelor uzinale, testarea severă pe pistele de încercări, marea solicitudine din toate țările și satisfacția cumpărătorilor confirmă pe deplin calitățile superioare ale anvelopelor Danubiana și Victoria.
Uzinele noastre produc o gamă largă în sortimente de anvelope convenționale și radiale în diferite variante constructive și profile corespunzătoare oricăror vehicule în exploatare pe orice fel de drum și intemperii, pentru echiparea de: turisme, camioane, autobuze, troleibuze, tractoare, mașini agricole, avioane, mașini industriale, motociclete, scutere, motorete și biciclete.

Industria de anvelope dispune de instalații moderne de reșapare pentru orice tipodimensiune și profile, pentru orice cantitate cu execuție promptă și de calitate superioară, asigurînd aceleași garanții.



COLOROM CODLEA



COLOROM CODLEA

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE ȘI COLORANȚI
BUCUREȘTI
UZINA CHIMICĂ „COLOROM" — CODLEA

PRODUCE :

COLORANȚI
pentru industria de textile, pielărie, hîrtie

PIGMENȚI
pentru mase plastice, lacuri și cerneluri

PRODUSE INTERMEDIARE

HÎRTIE HELIOGRAFICĂ

PRODUSE
ajutătoare pentru industria de cauciuc

COLOROM CODLEA

COLOROM CODLEA COLOROM CODLEA

COLOROM CODLEA COLOROM CODLEA

CONDUCTE DE STICLĂ SIAL ®

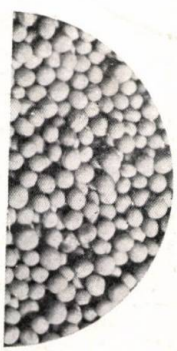
Se produc în Cehoslovacia prin trefilare mecanică în vertical, din masa de sticlă specială, borosilicat SIAL ®. Această sticlă prezintă o rezistență mare chimică și mecanică și corespunde tuturor condițiilor termice uzuale.

Țevile de sticlă sînt produse cu diametru interior de 15, 25, 32, 40, 50, 60, 65 mm, cu lungimi pînă la 3 000 mm, însoțite de o serie completă de piese auxiliare. Parametrii tehnici ai posibilităților de folosire: presiunea de lucru pînă la 6 atm la capetele conice și 4 atm la șlefuiri sferice, temperatura maximă de lucru 130°C, șoc termic 90°C la creșterea temperaturii, și 60°C la scăderea temperaturii, fac posibilă folosirea lor într-o serie de uzine din diferite ramuri industriale, care lucrează cu transportul de fluide.

Importator: TEHNOIMPORT, C. P. 110 — București. MAȘINIIMPORT, Calea Victoriei 133, București
Producător: Slovenské závody technického skla. Bratislava, Cehoslovacia
Exportator: GLASSEXPORT A. G., Liberec, Cehoslovacia

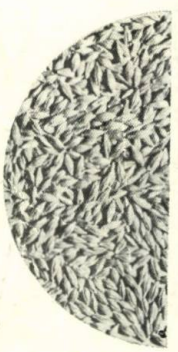
PUBLICOM

COMBINATUL de îngrășăminte chimice TURNU MAGURELE

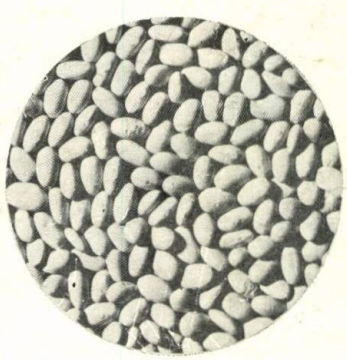


PRODUCE
UREE GRANULATĂ
● Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%
● Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg

COMBINATUL
VA LIVRA TREI TIPURI
DE ÎNGRĂȘĂMINTE
COMPLEXE GRANULATE



● Tipul I:
16-48-0 (16% N;
48% P_2O_5; 0% K_2O)
● Tipul II:
23-23-0 (23% N;
23% P_2O_5; 0% K_2O)
● Tipul III:
13-26-13 (13% N;
26% P_2O_5; 13% K_2O)



ÎNGRĂȘĂMINTELE
COMPLEXE GRANULATE
SE LIVREAZĂ ÎN SACI DE HÎRTIE
CU UN CONȚINUT DE 50 Kg

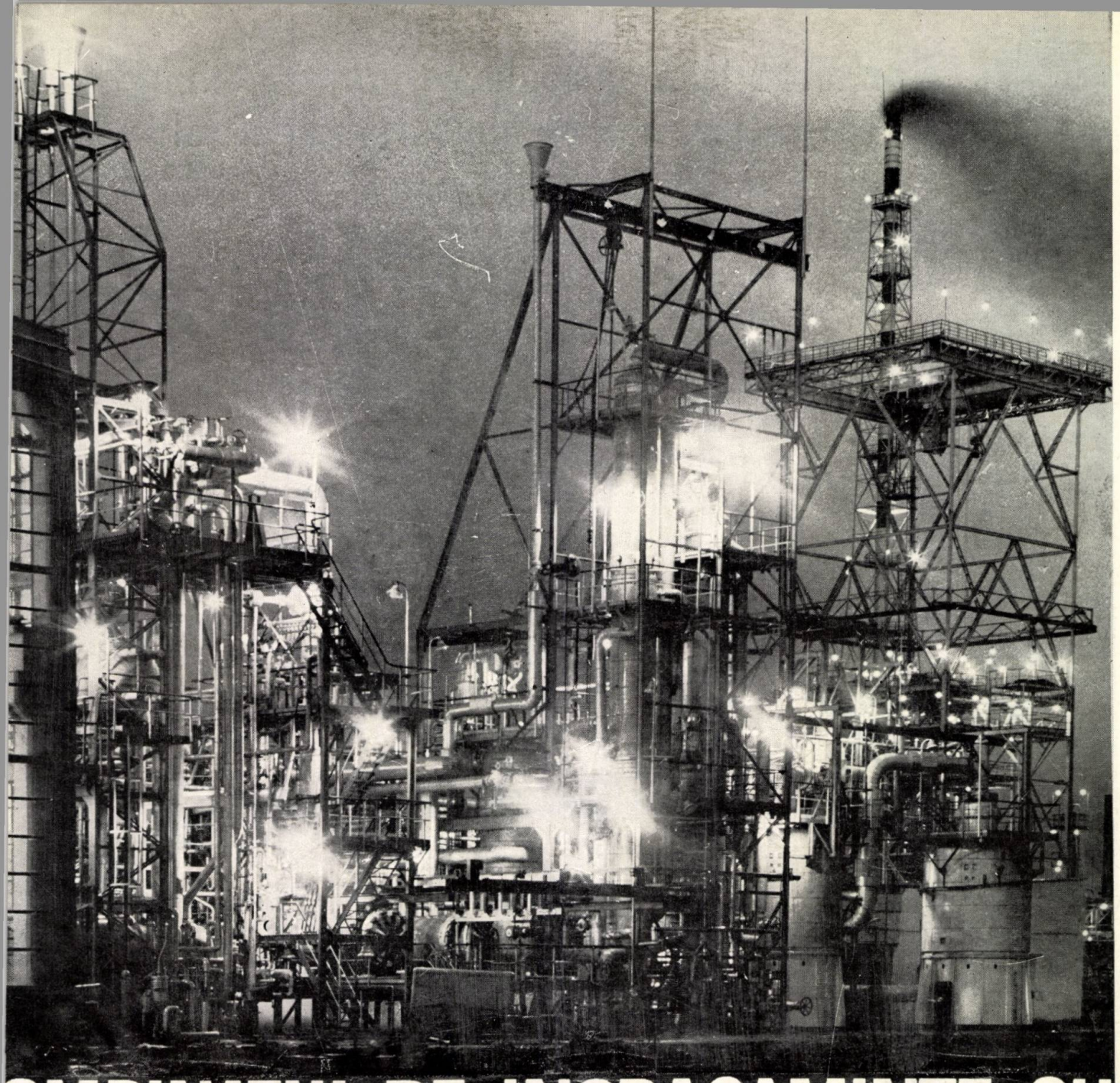
ACID
SULFURIC TEHNIC
cu concentrația 95,5—98,5%
ÎNGRĂȘĂMINTE AGRICOLE
COMPLEXE
GRANULAȚIE N.P.K.

FLUOROSILICAT
DE SODIU

● Calitatea I cu max. 98% Na_2SiF_4 și max. 0,5% umiditate

● Calitatea a II-a cu max. 95% Na_2SiF_6 și max. 1% umiditate

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE BUCUREȘTI



OMBINATUL DE INGRASAMINTE CU

CENTRALA

INDUSTRIALĂ

DE ÎNGRĂȘĂMINTE

CHIMICE

FĂGĂRAȘ

AZOT

TG.MURES

PRODUCE
ȘI LIVREAZĂ :

- azotat de amoniu îngrășământ neaglomerabil cu un conținut de azot total min. 33,5%
- amoniac tehnic
- oxigen tehnic

Str. Gh. Doja nr. 300 • Telefon: 5614—5620 • Adresa telegrafică: AZOMUREȘ • Telex: 035—246

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

For a modern agriculture, for obtaining rich crops, use agricultural chemicals made in Romania

a) **Fertilizers:**

— Ammonium nitrate granules
— Granulates urea
— Calcium ammonium nitrate
— Superphosphate plain, granulated
— Compound fertilizers, granulated types 16.48.0 and 23.23.0

b) **Pesticides:**

— Hexacloran ® (hexachlorocyclohexane, active substance for formulations)
— Detoxan ® (dichlorodiphenyltrichloroethane, active substance for formulations)
— Detox 25 ® (emulsifiable solution containing 25% dichlorodiphenyltrichloroethane)
— Criptodin ® (ethyl-mercury based fungicide)
— 2,4 D Sodium salt (weed killer)

c) **Feed suplements for animal**

— Racemic calcium pantothenate
— Ureea
— „Zoofort" (Vamix), biostimulators for meat pigs and sire pigs.

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

Bucharest — Romania
10, Republicii Blvd., P.O.B. 525
Telephone: 16.06.36
Telex 184 and 185
Cables: CHIMIMPORT — Bucharest

UZINA DE ALUMINIU SLATINA

1. BLOCURI DE ALUMINIU TEHNIC PRIMAR

(STAS 7607—66 și N.I. 4188—66)
Greutatea blocurilor: 16 și 22 kg.
Blocurile de aluminiu sînt destinate retopirii și turnării pieselor din aluminiu sau aliaje de aluminiu.

2. SÎRMA LAMINATĂ (NII nr. 3724—66)

Sîrma laminată se obține prin turnare și laminare continuă pe instalații Properzi.
Calitatea aluminiului din care se fabrică sîrmă este în general din marca AIE cu compoziția conform STAS 7607—66.
La cerere se poate fabrica sîrmă de aluminiu laminată și din aluminiu electrolitic calitatea Al 99,5 sau Al 99,7.
Sîrma de aluminiu laminată se utilizează ca semifabricat la trefilare în vederea obținerii sîrmei de aluminiu pentru cabluri electrice.

3. ALIAJ SiAl (NII nr. 3725)

Aliajele SiAl fac parte din grupa siluminiului. Ele se livrează sub formă de blocuri de 16 și 22 kg greutate.
Aliajele SiAl se utilizează în turnătorii pentru turnarea pieselor sau ca prealiaj la elaborarea unor aliaje cu conținut mic de siliciu.

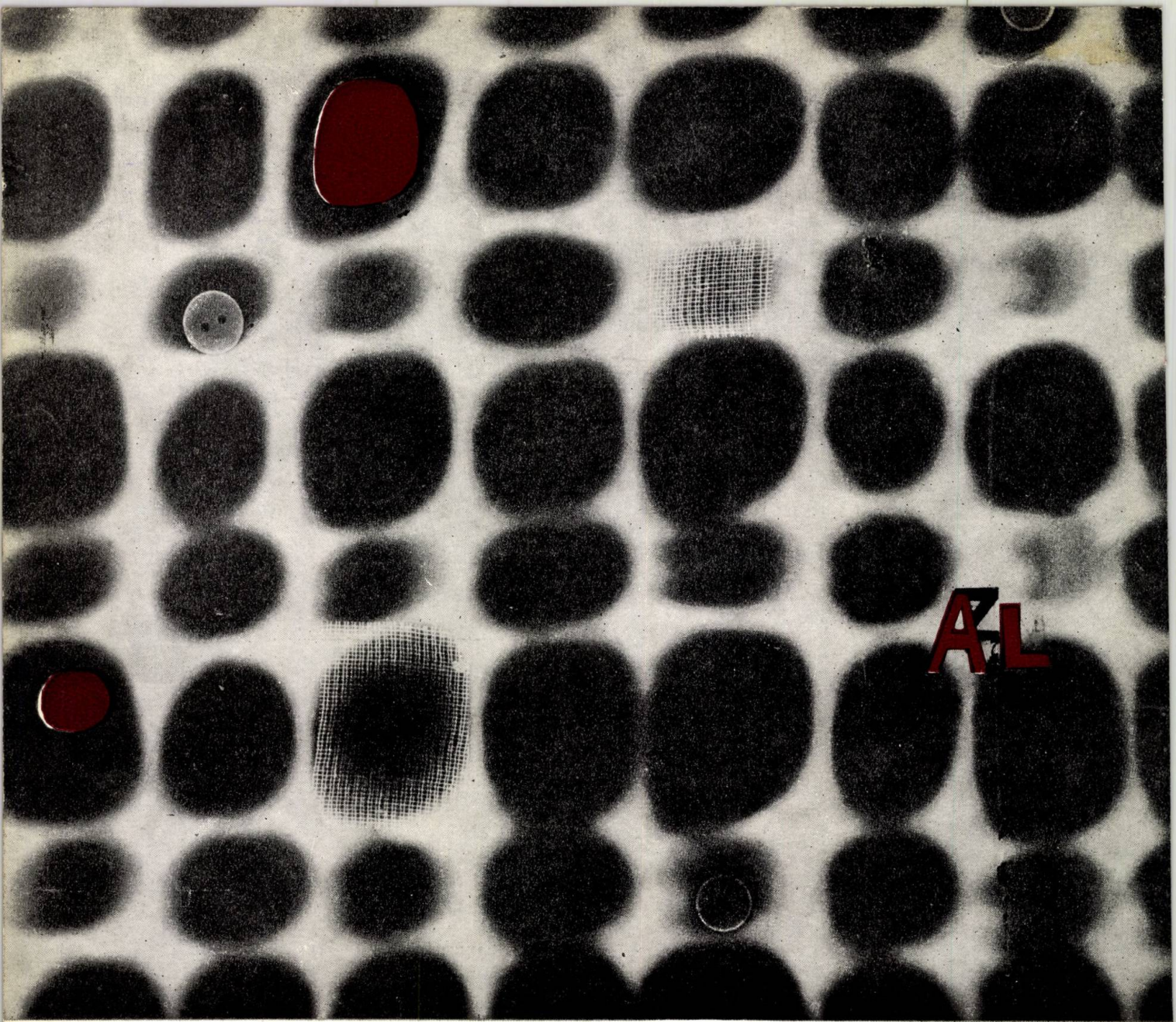
4. ALIAJUL ELOXABIL

Aliajul eloxabil este turnat sub formă de blocuri în greutate de 16 și 22 kg.
Aliajul eloxabil se utilizează la turnarea unor piese pretabile tratamentului de suprafață.

5. PLĂCI ȘI BARE DIN ALUMINIU (N.I. 4187—68)

Aceste produse se fabrică din aluminiu marca Al 99,5. La cerere se pot utiliza și alte calități de aluminiu la fabricarea plăcilor și barelor conform STAS 7607—66.
Plăcile se utilizează ca semifabricate în vederea fabricării tablei prin laminare.
Barele sînt utilizate ca semifabricate în vederea fabricării diverselor profile prin extruziune sau a sîrmei prin laminare.
Plăcile și barele se obțin prin turnare verticală semicontinuă.
Lungimea barelor și plăcilor din aluminiu va fi cuprinsă între 350 și 5 800 mm, conform dorinței beneficiarilor.

GRUPUL INDUSTRIAL DE ALUMINIU
SLATINA, JUDEȚUL OLT



COMBINATUL CHIMIC Craiova

1971 APR 14

produce:

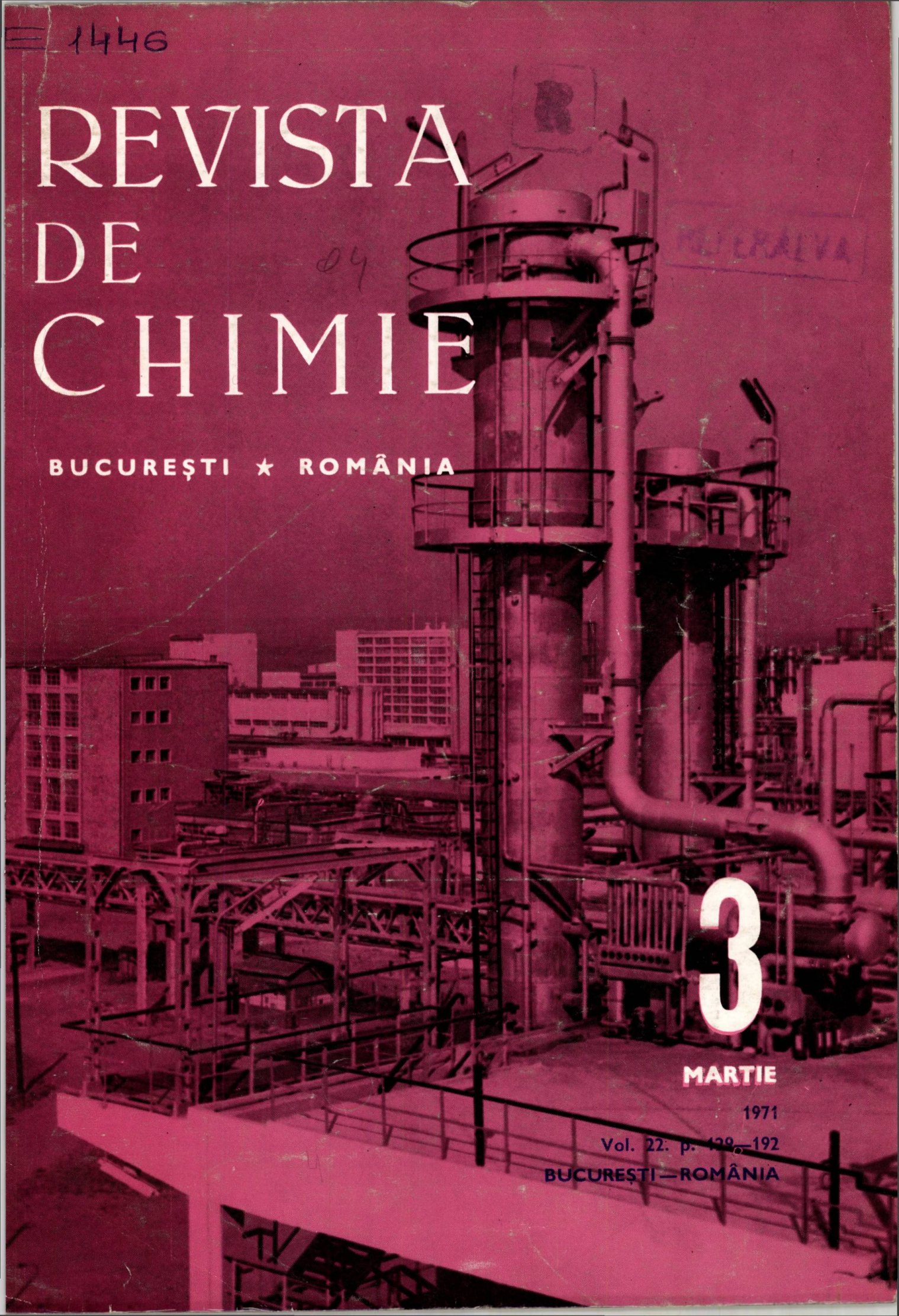
- OXIGEN TEHNIC:
  - tip 99 min. 99% vol. oxigen
  - tip 98 min. 98% vol. oxigen
  - tip 97 min. 97% vol. oxigen
- AZOT COMPRIMAT:
  - calitatea I — min. 99,8% vol. azot
  - calitatea II — min. 97,5% vol. azot
- AZOTAT DE AMONIU:
  - îngrășământ agricol granulat, conținut în azot: min. 34,5%
  - umiditate max. 1%
- AMONIAC TEHNIC:
  - calitatea I — min. 99,8% amoniac
  - calitatea II — min. 99,6% amoniac
- APE AMONIACALE:
  - tip 25 — min. 25% amoniac
  - tip 20 — min. 20% amoniac
- UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÎNT
  - tip I min. 46% azotat
- UREE FURAJERĂ
  - tip II min. 46% azot
- UREE TEHNICĂ
  - tip III 46% azot
- CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2
- CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom
- CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de aluminiu

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE BUCUREȘTI

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

BUCUREȘTI ★ ROMÂNIA



3

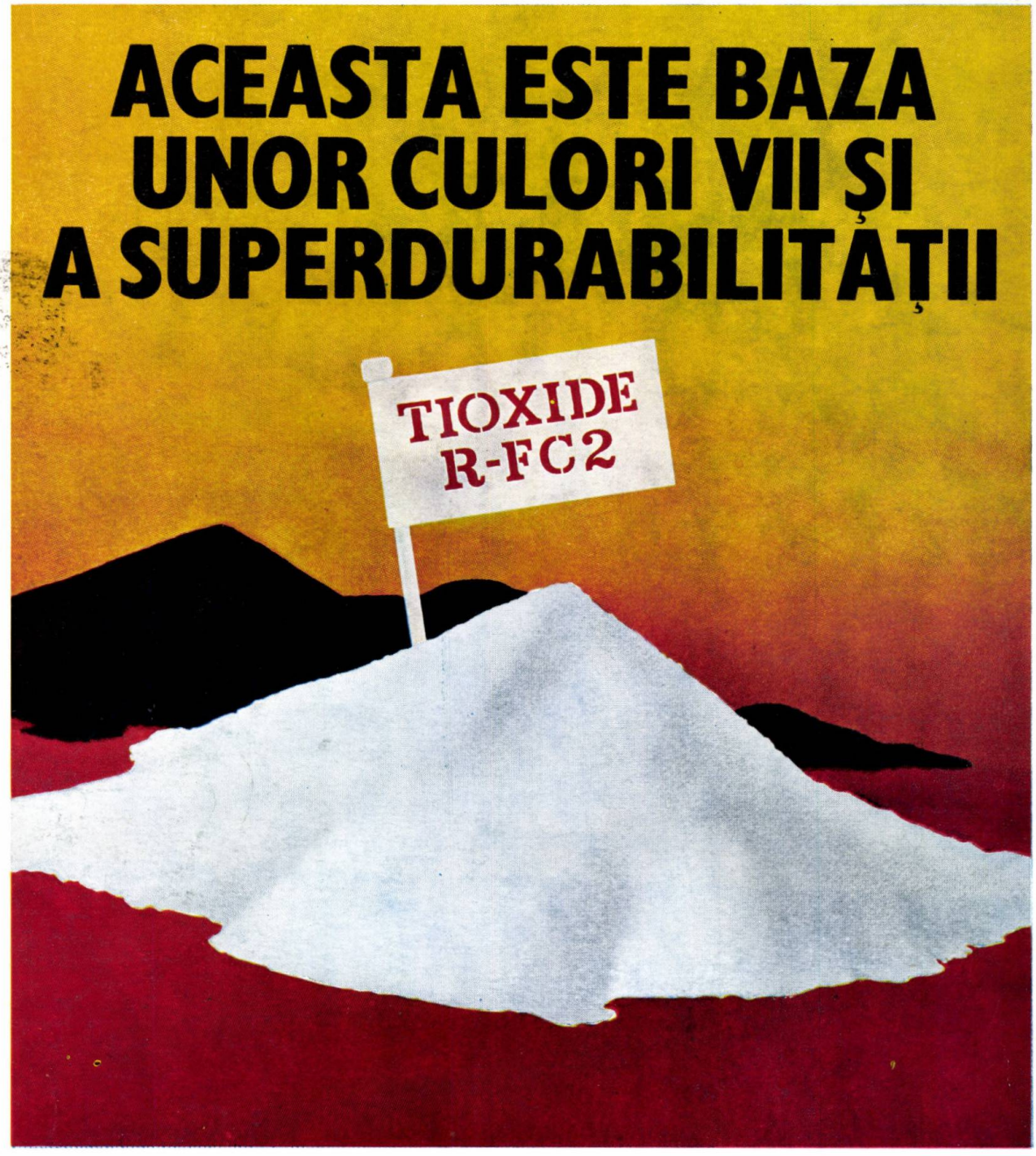
MARTIE

1971

Vol. 22. p. 129—192

BUCUREȘTI—ROMÂNIA

ACEASTA ESTE BAZA UNOR CULORI VII ŞI A SUPERDURABILITĂŢII



TIOXIDE R-CR2, un pigment cu multiple întrebuinţări şi un etalon BTP în privinţa durabilităţii mari, este adecvat pentru aproape toate vopselele, cernelurile de tipar, materialele plastice, cauciuc, stratificate din hîrtii legate cu răşini şi fibre de poliolefine. Umectarea iniţială atît de către medii apoase, cît şi neapoase, este extrem de rapidă, realizîndu-se foarte repede o dispersare completă. R-CR2 este materialul ideal pentru prelucrarea pe orice tip de valţuri. Datorită unei tratări a suprafeţei el dă, de obicei, viscozităţi mai reduse ale produsului de bază, vălţuit, decît alţi pigmenţi care nu au fost supuşi unui tratament similar, ceea ce permite o încărcare mărită cu pigment, în vederea creşterii productivităţii. TIOXIDE R-CR2 poate fi încorporat cu uşurinţă în majoritatea tipurilor de materiale plastice, chiar atunci cînd se folosesc maşini cu o acţiune de forfecare redusă, reducîndu-se astfel timpul necesar prelucrării şi ridicîndu-se productivitatea.

Prin marea sa putere de prevenire a schimbării de nuanţă, opacitate, stabilitatea luciului şi culorii, excelentă rezistenţă de alb, R-CR2 se impune ca cea mai adecvată soluţie din punct de vedere economic, în toate cazurile cînd durabilitatea la expunere exterioară este de mare importanţă.

British Titan Products
COMPANY LIMITED · 10 STRATTON STREET · LONDON · ENGLAND

205Rm–4A

Nr. 3
MARTIE
VOL. 22
1 9 7 1

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

D. ZĂVOIANU şi E. CAVADIA	129—132	Sinteza, structura şi reactivitatea unor nitrili α, β nesaturaţi, derivaţi de la *o*-tolilacetonitril şi 2,5-dimetilfenilacetonitril
N. BĂRBULESCU şi R. LAZĂR	133—136	Cicloadiţii 1,3-dipolare. Cicloadiţii 1,3-dipolare ale unor nitriloxizi aromatici la sisteme ciclice nesaturate, pentaatomice
H. B. HASS	137—139	Procesul Kel pentru clor
H. HINIRICHS	141—143	Progrese în domeniul catalizatorilor pentru sinteza amoniacului
K. H. HOFFMANN	145—151	Direcţii noi de dezvoltare în prelucrarea piritelor
FL. OPREA, M. IENCIU şi N. PANAIT	153—156	Studiul proprietăţilor soluţiilor de aluminat obţinute la solubilizarea sinterului de nefelină
V. IANCU şi P. FITORI	157—158	Contribuţii la studiul dependenţei eficienţei catalitice de modul de preparare a masei active a catalizatorilor pentru oxidarea SO_2
G. I. JINESCU	159—164	Ecuaţie pentru coeficientul de amestecare a particulelor solide în strat vibrofluidizat
C. BEJAN	165—170	Efectul substanţelor superficial — active asupra transferului de masă în extracţia lichid—lichid
P. N. ŞTEFĂNESCU, M. ILIESCU şi I. OPREAN	171—176	Aspecte tehnico-economice cu privire la producţia de carbid pe plan mondial
I. PETRARIU, O. PETREUŞ A. CARPOV, C. LUCA şi M. DIMA	177—180	Degradarea unor schimbători de anioni cu grupe cuaternare de amoniu în medii alcaline şi oxidante

SCURTE COMUNICĂRI

G. NICOLAU şi C. GREFF: *Metodă de determinare a purităţii aducţilor tioureei* 140

CRONICĂ

144, 151—152

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

182—186

DOCUMENTARE

187—192

RECENZII

156

BREVETE

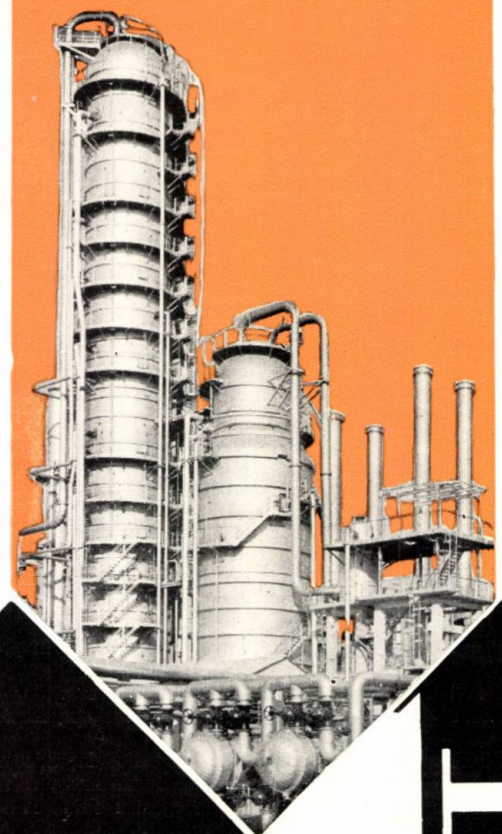
136, 139, 170

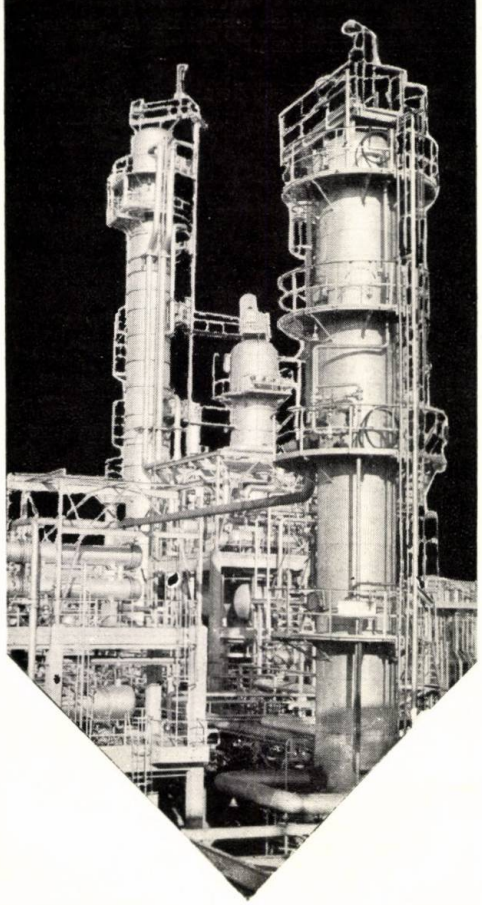
COMITETUL DE REDACŢIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, dr. ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, dr. ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

Fotografia de pe copertă reprezintă Uzina de fibre sintetice—Săvineşti





CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

supplies the following products for the

TEXTILE, LEATHER, PAPER AND OTHER INDUSTRIAL BRANCHES:

MANMADE YARNS AND FIBRES

Monofilament and polyfilament yarns, stretch yarns, staple fibres of POLYAMIDE 6 Type relon trade mark highbulk yarnd relontex-trade mark (for manufacture carpets)

Polyester fibres and yarns terom-trade mark

Polyacrylonitrile fibres melana trademark

Cellulosic fibres and yarns (cellofibre) Cellulose cord thread

ORGANIC DYES

Direct, direct fats, sulphur dyes, acid dyes, acid fast dyes, chrome dyes, union dyes, dispersion dyes, pigments for textile printing, a.s.o.

TEXTILE AUXILIARIES

ROMATAN FST — a product which amplifies the fastness to wet treatments of the dyeings carried out on polyamide fabrics.
RELOSIN B — an equalizing agent for the dyeing of fibres mixtures containing polyamide fibres.

OTHER PRODUCTS

Polyvinyl acetate (plastified and unplastified dispersions)
Carboxymethylcellulose
Beta-naphtol, acetic acid, sodium acetate, synthetic tanning agents, oak-tanning extract, mineral pigments, sodium sulphite, organic solvents, carbon black, detergents for industrial and household use

High quality products meeting to international prescriptions!

EXPORTEUR:

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

CHIMIMPORT BUCHAREST ROMANIA
Bd. Republicii 10 POB 525
Cables: CHIMIMPORT BUCHAREST
Telex 184 and 185 Telephone 16.06.36

CONTENTS

D. ZĂVOIANU, E. CAVADIA

The synthesis, structure and reactivity of some unsaturated α and β nitriles derived from o-tolylacetonitrile and 2.5-dimethylphenylacetonitrile 129

N. BĂRBULESCU, R. LAZĂR

Dipolar 1.3-cycloadditions. Dipolar 1.3-cycloadditions of some aromatic nitriloxides in unsaturated pentaatomic cyclic systems 133

H. B. HASS

The Kel process for chlorine..... 137

H. HINIRICHS

Advance in the field of catalysts for ammonia synthesis 141

K. H. HOFFMAN

New directions in the development of pyrites processing 145

FL. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT

Investigation of the properties of aluminate solutions obtained in the solubilization of nepheline sinter 153

V. IANCU, P. FITORI

Contributions to the study of the dependence of catalytic efficiency on the mode of preparation of the active mass of the catalysts used in SO_2 oxidation..... 157

G. I. JINESCU

Equation for the mixing coefficient of solid particles in vibrofluidised layer.... 159

C. BEJAN

The effect of surfactants in the liquid-liquid extraction 165

P. N. ŞTEFĂNESCU, M. ILIESCU, I. OPREAN

Technical and economic aspects concerning the world-wide production of carbide 171

I. PETRARIU, O. PETREUŞ, A. CARPOV, C. LUCA, M. DIMA

The degradation of anion exchangers with ammonium quaternary groups in alkaline and oxidating media..... 177

BRIEF REPORTS

G. NICOLAU, C. GREFF

Method for the determination of the purity of thiourea adducts 140

D. Zăvoianu a, E. Cavadia: **The synthesis, structure and reactivity of some unsaturated α and β nitriles derived from 0-tolylacetonitrile and 2,5-dimethylphenylacotonitrile**

The behaviour in the alkaline hydrolysis reaction of some unsaturated alfa, beta nitriles obtained by condensation of o-tolylacetonitrile and 2,5-dimethylphenylacetonitrile with aromatic aldehydes substituted in the nucleus was studied. The influences exerted during the reaction on the speed constants and activation parameters are followed.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 129
D.C. 547.339.2

N. Bărbulescu, R. Lazăr: **Dipolar 1,3-cycloadditions. Dipolar 1.3-cycloadditions of some aromatic nitriloxides in unsaturated pentaatomic cyclic systems**

New reactions of 1,3-dipolar cycloadditions at cyclopentene ring are presented in the present paper. Para-Cl and para-NO_2-benzonitriloxide were used as addition agents, being obtained from hydroxamic chlorides under action of triethylamine and as dipolarophyle: cyclopentene, 1-methyl-Δ_1-cyclopentene; 1-phenyl-Δ_1-cyclopentene, α-cyclopentenone and acenaphtylene.
The obtained adducts are characterised by infrared spectroscopy.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 133.
D.C. 547.514.71

M. Hinirichs: **Advance in the field of catalysts for ammonia synthesis**

Three factors that contribute to the efficiency of the ammonia synthesis are pointed out, namely the working conditions, the reactor type (particular attention being paid to the way of manufacturing the inner side), and the type of catalyst whose efficiency depends on composition, sinterization and activation.
A test operation is then described in which the deactivation of the catalyst which worked at 570°C can be found.
A decisive influence is attributed to the size of the catalyst granules, since ammonia formation in the high volume speeds takes place at the outer surface.
As a corollary, the notion of „active catalytic thickness" of the catalyst is taken into consideration and studied.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 141
D.C. 66.097.3:661.53

Fl. Oprea, M. Ienciu, N. Panait: **Investigation of the properties of aluminate solutions obtained in the solubilization of nepheline sinter.**

The paper investigates the determination of the physical properties of aluminate solutions obtained directly in the technological process flow of these materials containing Al_2O_3. The results obtained in the experimental research carried out on the density, viscosity and superficial tension may serve in the monitoring and control of the technological process of alumina production from nephelines by sinterization.
In the interpretation of the results, account was taken of the ion theory regarding the nature of sodium aluminate solutions.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3. p. 153.
D.C. 661.862:541.3.

G. I. Jinescu: **Equation for the mixing coefficient of solid particles in vibrofluidised layer**

A criterial equation is established in the paper for the mixing coefficient, for the case of the mixing of solid particles in the gas-fluidised layer, in the presence of vertical vibrations. The relation is deduced by means of the dimensional analysis, the constants of the equation being determined on the basis of the processing of an important number of author's experimental data.
It results from the relation the intensification of the mixing of solid particles with an increase of vibratory characteristics.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 159
D.C. 66.096.5:66.065.7

C. Bejan: **The effect of surfactants in the liquid-liquid extraction**

The surfactants at low concentrations ($10^{-5}-10^{-3}$ mol/l) display a strong reduction action of the mass transfer speed, which is particularly harmful in the extraction, absorption or distillation processes. On the basis of the experimental data obtained concerning the dependence of the extraction efficiency on the interfacial tension, surfactant concentration and end effects, some conclusions were drawn regarding the mechanism of the action of surfactants in the drop extraction. This mechanism is different from the barrier layer mechanism proposed by Torjesen as well as from the Levici hydrodynamic mechanism, giving a more adequate explanation of the experimental data.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 165
D.C. 66.061.5:661.185

I. Petrariu, O. Petreuş, A. Carpov, C. Luca, M. Dima: **The degradation of anion exchangers with ammonium quaternary groups in alkaline and oxidating media**

In order to establish the service time of an anionite in different industrial processes, the chemical stability of the anionites of types I and II in alkaline and oxidating media was determined and the main degradation products have been identified.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 177
D.C. 661.183.123

СОДЕРЖАНИЕ

Д. ЗЭВОЯНУ, Е. КАВАДИА

Синтез, структура и реактивность ряда ненасыщенных нитрилов альфа, бета производных о-толилацетонитрила и 2,5-диметилфенилацетонитрила 129

Н. БЭРБУЛЕСКУ, Р. ЛАЗЭР

1,3-Диполярные присоединения. 1,3-Диполярные присоединения некоторых ароматических нитрилокисей с пятичленными ненасыщенными системами 133

Х. Б. ХАСС

Процесс Кел для хлора 137

Х. ХИНИРИКС

Прогрессы в области катализаторов для синтеза аммиака 141

К. Х. ГОФФМАН

Новые направления развития в переработке пирита..... 145

ФЛ. ОПРЯ. М. ИЕНЧУ. Н. ПАНАИТ

Изучение свойств растворов алюмината полученных при растворении нефелинового синтера.... 153

В. ЯНКУ, П. ФИТОРИ

К вопросу изучения зависимости каталитической эффективности от способа приготовления активной массы катализаторов для окисления SO_2 157

Г. И. ЖИНЕСКУ

Уравнение для коэффициента смешивания твердых частиц в виброфлюидизированном слое 159

К. БЕЖАН

Эффект поверхностно-активных веществ на перенос массы при экстркции жидкость-жидкость 165

П. Н. ШТЕФЭНЕСКУ. М. ИЛИЕСКУ, И. ОПРЯН

Технико-экономические аспекты по производству карбида в мировом масштабе 171

И. ПЕТРАРИУ, О. ПЕТРЕУШ, А. КАРПОВ, К. ЛУКА, М. ДИМА

Деградирование ряда анионообменников с четвертичными группами аммония в щелочной и кислотной средах 177

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. НИКОЛАУ, К. ГРЕФФ

Метод определения чистоты аддуктов тиомочевины..... 140

Д. Зэвояну, Е. Кавадиа: **Синтез, структура и реактивность ряда ненасыщенных нитрилов альфа, бета производных о-толилацетонитрила и 2,5-диметилфенилацетонитрила**

Изучали поведение в реакции щелочного гидролиза некоторых ненасыщенных нитрилов альфа, бета, полученных путем конденсации о-толилацетонитрила и 2,5-диметилфенилацетонитрила с ароматическими алдегидами замещенных в ядре. Наблюдали влияние оказываемое во время реакции на константы скорости и на параметры активации.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 129
Д.К. 547.339.2

Н. Бэрбулеску, Р. Лазэр: 1,3-**Диполярные присоединения.** 1,3 **-Диполярные присоединения некоторых ароматических нитрилокисей с пятичленными ненасыщенными системами.**

В настоящей работе авторы описывают новые реакции 1,3-диполярных присоединении в ряду циклопентена. В качестве 1,3 — диполов употребляли пара хлор и пара нитро бензонитрилокиси, полученных из соответствующих гидроксиловых хлоридов действием триэтиламином, а как диполярофилы: циклопентен; I-метил- Δ_1-циклопентен, I-фенил- Δ_{11} -циклопентен, α-циклопентенон и аценафтилен. Полученные аддукты охарактеризованны инфракрасными спектрами.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 133
Д.К. 547.514.71

Х. Хинирикс: **Прогрессы в области катализаторов для синтеза аммиака**

В работе приводят три фактора которые способствуют эффективности синтеза аммиака, [a] именно: условия работы, тип реактора (уделяя особое внимание способу внутренней отделки) и еще типу катализатора, эффективность которого зависит от состава, синтеризации и активации. Затем описывается операция-тест, в которой констатируют дезактивацию катализатора который работал при 570 °C. Решающее влияние придают размеру гранул катализатора, т.к. образование аммиака при больших объемных скоростях происходит на внешней поверхности. Как следствие, берется во внимание и изучается понятие «каталитической активной толщины».

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 141
Д.К. 66.097.3:661.53

Фл. Опря, М. Иенчу, Н. Панайт: **Изучение свойств растворов алюмината полученных при растворении нефелинового синтера**

В работе проводится изучение по определению физических свойств растворов алюмината полученных непосредственно в технологическом потоке по переработке этих материалов с содержанием Al_2O_3. Проводили экспериментальные исследования по плотности, вязкости и по поверхностному напряжению с получением ряда результатов которые могут служить руководству и контролю технологического процесса в вопросе получения глинозема из нефелин путем агглютинирования. При интерпретации результатов имели ввиду ионическую теорию о природе растворов алюминатов натрия.

Rev. Chim. 22· 1971. nr,3 p. 153
Д.К. 661.862:541.3

Г. И. Жинеску: **Уравнение для коэффициента смешивания твердых частиц в виброфлюидизированном слое**

В работе устанавливается критериальное уравнение для коэффициента смешивания, для случая смешивания твердых частиц в слое флюидизированном газами, в присутствии вертикальных вибрации. Отношение выведено при помощи анализа расчета размеров, а константы уравнения были установлены на основании получения большого числа собственных опытных данных. Из отношения выводят что смешивание твердых частиц возрастает с увеличением вибрационных характеристик.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 159
Д.К. 66.096.5:66.065.7

К. Бежан: **Эффект поверхностно-активных веществ на перенос массы при экстракции жидкость-жидкость**

Поверхностно-активные вещества в малых концентрациях (10^{-6}–10^{-2} мол/л) проявляют действие сильного понижения скорости перемещения массы, очень вредного в процессах экстракции, абсорбции, или дистилляции. На основании опытных данных полученных по зависимости эффективности экстракции от межфациального напряжения, концентрации поверхностно-активного вещества и конечного действия, вывели заключения относительно механизма поверхностно-активных веществ при вытяжке каплями. Этот механизм отличается от механизма преградительного слоя, предложенного Торженсеном, а также и от гидродинамического механизма Левича и дается более соответствующее объяснение опытным данным.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 165
Д.К. 66.061.5:661.185

И. Петрариу, О. Петреуш, А. Карпов, К. Лука, М. Дима: **Деградирование ряда анионообменников с четвертичными группами аммония в щелочной и кислотной средах**

С целью определения продолжительности использования анионитов в различных промышленных процессах, определили химическую стабильность анионитов I и II типа в кислотных и щелочных средах, и были идентифицированы основные продукты деградирования.

Д.К.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 177
Д.К. 661.183.123

INHALT

D. ZĂVOIANU, E. CAVADIA

Synthese, Struktur und Reaktivität einiger ungesättigten α- und β- Nitrile, Derivate des o-Tolylazetonitrils und des 2,5-Dimethylphenylazetonitrils 129

N. BĂRBULESCU, R. LAZĂR

1,3 bipolare Zykloadditionen einiger aromatischen Nitriloxyde zu ungesättigten, fünfatomigen Zyklosystemen 133

H. B. HASS

Der Kel-Prozess für Chlor..... 137

H. HINIRICHS

Fortschritte im Bereich der Katalysatoren für die Ammoniaksynthese 141

K. H. HOFFMAN

Neue Entwicklungsausrichtungen in der Verarbeitung der Pyrite 145

FL. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT

Untersuchung der Eigenschaften von Aluminatlösungen, die bei der Lösung des Nephelinsinters anfallen 153

V. IANCU, P. FITORI

Beiträge zur Untersuchung der Abhängigkeit der katalytischen Wirkung und der Bereitungsweise einer aktiven Katalysatorenmasse für die SO_2-Oxydation 157

G. I. JINESCU

Gleichung für den Mischungskoeffizienten der soliden Teilchen in Schwing-Wirbelschicht 159

C. BEJAN

Wirkung der oberflächenaktiven Stoffe auf die Massenübertragung in der Flüssig-Flüssig-Extraktion 165

P. N. ŞTEFĂNESCU, M. ILIESCU, I. OPREAN

Technisch-wirtschaftliche Aspekte in bezug auf die Karbidproduktion im Weltmasstab 171

I. PETRARIU, O. PETREUŞ, A. CARPOV, C. LUCA, M. DIMA

Zersetzung einiger Anionenaustauscher mit quaternären Ammoniumgruppen in alkalischen und oxydierenden Medien.. 177

KURZREFERATE

G. NICOLAU, C. GREFF

Bestimmungsverfahren der Reinheit der Thioharnstoffadduktionen 140

D. Zăvoianu, E. Cavadia: **Synthese, Struktur und Reaktivität einiger ungesättigten α- und β-Nitrile, Derivate des o-Tolylazetonitrils und des 2,5-Dimethylphenylazetonitrils**

Es wird das Verhalten einiger ungesättigten Alpha- und Beta-Nitrile während der Reaktion der alkalischen Hydrolyse untersucht. Diese Nitrile wurden durch die Kondensation des o-Tolylazetonitrils und des 2,5-Dimethylphenylazetonitrils mit den, im Kern substituierten aromatischen Aldehyden erzielt. Es werden die verschiedenen Einflüsse verfolgt, die während der Reaktion auf die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsparameter ausgeübt werden.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 129
D.K. 547.339.2

N. Bărbulescu, R. Lazăr: **1,3 bipolare Zykloadditionen einiger aromatischen Nitriloxyde zu ungesättigten, fünfatomigen Zyklosystemen**

Es werden neue 1,3-bipolare Zykloadditionsreaktionen beschrieben. Als Additionsagentien wurden p-Chlor -und p-Nitrobenzonitriloxyde verwendet, die aus hydroxamischen Chloriden bzw. unter der Einwirkung des Triäthylamins entstanden sind. Als Bipolarophyle dienten Zyklopenten, 1-Methyl-Δ_1-Zyklopenten, 1-Phenyl-Δ_1-Zyklopenten, Zyklopenten α und Azenaphthyl.
Die erzielten Verbindungen werden durch Infrarotspekteren kennzeichnent

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 133
D.K. 547.514.71

H. Hinirichs: **Fortschritte im Bereich der Katalysatoren für die Ammoniaksynthese**

Der Verfasser weist auf drei Faktoren hin, die zur Wirksamkeit der Ammoniaksynthese beitragen Es handelt sich um: die Arbeitsbedingungen, den Reaktortyp (wobei der Fertigungsweise seiner Innenverkleidung besondere Aufmerksamkeit geschenkt wird) und um den Katalysatorentyp, dessen Wirksamkeit von der Zusammensetzung, der Sinterisierung und Aktivierung abhängt.
Sodann wird eine Testoperation beschrieben, in der eine Entaktivierung des Katalysators, im Falle seines Einsatzes bei 570°C festgestellt wird.
Der Korngrösse des Katalysators wird besondere Bedeutung beigemessen, da die Bildung des Ammoniaks bei grossen volumerischen Geschwindigkeiten an der Aussenfläche stattfindet.
Zusätzlich wird der Begriff „Aktive katalytische Dicke„ des Katalysators erläutert.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 141
D.K. 66.097.3:661.53

Fl. Oprea, M. Ienciu, N. Panait: **Untersuchung der Eigenschaften von Aluminatlösungen, die bei der Lösung des Nephelinsinters anfallen**

Die Forschungen waren darauf ausgerichtet, die physikalischen Eigenschaften der Aluminatlösungen zu bestimmen, die unmittelbar während des technologischen Flusses bei der Behandlung dieser Stoffe mit Al_2O_3-Gehalt anfallen. Die Experimentaluntersuchungen betrafen die Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung und zeitigten einige Ergebnisse, die für die Führung und Überwachung der Gewinnung des Alumins aus Nepheline durch Sinterung von Nutzen sind.
Bei der Auswertung der Ergebnisse wurde die Ionentheorie in bezug auf die Art der Natriumaluminatlösungen in Betracht gezogen.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3 p. 153
D.K. 661.862:541.3

G. I. Jinescu: **Gleichung für den Mischungskoeffizienten der soliden Teilchen in Schwing-Wirbelschicht**

Der Aufsatz enthält eine Kriteriumsgleichung für den Mischungskoeffizienten im Falle der Vermischung solider Teilchen in Gaswirbelschicht, unter Einwirkung vertikaler Schwingungen. Die Beziehung wird mit Hilfe der Dimensionalanalyse abgeleitet. Die Gleichungskonstanten werden auf Grund der Auswertung einer bedeutenden Anzahl eigener Versuchsdaten bestimmt. Aus der Beziehung geht hervor dass die Vermischung der soliden Teilchen im Verhältnis zur Erhöhung der Schwingungskennzeichen verstärkt wird.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 159
D.K. 66.096.5:66.065.7

C. Bejan: **Wirkung der oberflächenaktiven Stoffe auf die Massenübertragung in der Flüssig-Flüssig-Extraktion**

Die oberflächenaktiven Stoffe wirken sich in geringen Konzentrationen (10^{-6} – 10^{-3} mol/l) stark hemmend auf die Geschwindigkeit des Massentransports aus, was für die Prozesse der Extraktion, Absorbtion oder Destillation sehr schädlich ist. Auf Grund der erzielten Versuchsdaten in bezug auf die Abhängigkeit der Wirksamkeit der Extraktion mit interfazieller Spannung, der Konzentration der oberflächenaktiven Stoffe und der Endeffekte wurden Schlussfolgerungen hinsichtlich des Wirkungsmechanismus oberflächenaktiver Stoffe in der Tropfenextraktion gezogen. Dieser Mechanismus unterscheidet sich vom Mechanismus der Beschränkungsschicht, der von Torjesen vorgeschlagen wird, wie auch vom hydrodynamischen Mechanismus von Levici und gestattet eine umfassendere Auswertung und Erläuterung der Versuchsdaten.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 165
D.K. 66.061.5 :661.185

I. Petrariu, O. Petreuş, A. Carpov, C. Luca, M. Dima: **Zersetzung einiger Anionenaustauscher mit quaternären Ammoinumgruppen in alkalischen und oxydierenden Medien**

Im Hinblick auf die Festlegung der Betriebsdauer eines Anionits in verschiedenen Industrieprozessen wurde die chemische Stabilität der Anioniten Typ I und II in alkalischen und oxydierenden Medien bestimmt und die Hauptursachen ihrer Zersetzung ermittelt.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 177
D.K. 661.183.123

SOMMAIRE

D. ZĂVOIANU, E. CAVADIA:

La synthèse, la structure et la réactivité de certains nitriles non saturés α-β dérivés du o-tolylacétonitrile et du 2,5-diméthylphénil-acétonitrile 129

Z. BĂRBULESCU, R. LAZĂR:

Cycloadditions 1,3-dipolaires. Cycloadditions 1,3-dipolaires de certains nitriloxydes aromatiques aux systèmes cycliques non saturés, pentaatomiques 133

H. B. HASS:

Le processus Kel pour chlore 137

H. HINIRICHS:

Progrès dans le domaine des catalyseurs pour la synthèse de l'ammoniac.. 141

K. H. HOFFMANN

Direction nouvelles de développement dans a transformation des pyrites..... 145

FL. OPREA M. IENCIU et N. PANAIT

L'étude des propriétés des solutions d'aluminate obtenues pendant la solubilisation du concreté de néphéline. 153

V. IANCU et P. FITORI

Contributions à l'étude de la dépendance de l'efficience catalytique du système de préparation de la masse active des catalyseurs pour l'oxydation du SO_2 157

G. I. JINESCU:

Equation pour le coefficient de mélange des particules solides en couche vibro-fluidisée 159

C. BEJAN:

L'effet des substances superficiellement ctives sur le transfert de masse dans l'extraction liquide-liquide..... 165

P. N. ŞTEFĂNESCU, M. ILIESCU, I. OPREAN

Aspects techniques et économiques concernant la production de carbide à l'échelon mondial 171

I. PETRARIU, O. PETREUŞ, A. CARPOV, C. LUCA, M. DIMA:

Dégradation de certains échangeurs d'anions aux groupes quaternaires d'ammonium en milieux alcalins et oxydants..... 177

BRÈVES COMMUNICATIONS

G. NICOLAU et C. GREFF

Méthode pour déterminer la pureté des adductions de la thiourée..... 140

D. Zăvoianu, E. Cavadia: **La synthèse, la structure et la réactivité de certains nitriles non saturés α et β, dérivés du o-tolylacétonitrile et du 2,5-diméthylphénilacétonitrile**

On étudie le comportement dans la réaction d'hydrolyse alcaline de certains nitriles alpha, béta non saturés obtenus par condensation du o-tolylacétonitrile et du 2,5-diméthylphénilacétonitrile avec des aldéhydes aromatiques substituées dans le noyau. On étudie les influences qui s'exercent au cours de la réaction sur les constantes de vitesse et les paramètres d'activation.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 129.
C.D. 547.339.2

N. Bărbulescu, R. Lazăr: **Cycloadditions 1,3-dipolaires. Cycloadditions 1,3-dipolaires de certains nitriloxydes aromatiques aux systèmes cycliques non saturés, pentaatomiques**

Dans ce travail les auteurs présentent de nouvelles réactions de cycloaddition 1,3-dipolaires aux systémes cyclopenténiques. Comme agents d'addition on a utilisé les p-Cl et p-NO_2 benzonitriloxydes, obtenus par action de la triéthylamine sur les chlorures hydroxamiques respectifs et comme dipolarophyle: cyclopentène; 1-methyl-Δ_1-cyclopentène; 1-phenyl-Δ_1-cyclopentène, α-cyclopentènone et acénaphtylène.
Les adducts obtenus ont été caractérisés par les spectres infrarouges.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 133
C.D. 547.514.71.

H. Hinirichs: **Progrès dans le domaine des catalyseurs pour la synthèse de l'ammoniac**

Trois facteurs sont estimés contribuer à l'éfficacité de la synthèse de l'ammoniac, à savoir: les conditions de travail, le type de réacteur (une attention particulière étant attribuée à la manière de confecionner l'intérieur de celui-ci) et le type du catalyseur dont l'efficacité dépend de la composition, de la sintérisation et de l'activation. On décrit ensuite une opération test où l'on constate la désactivation du catalyseur qui a travaillé à 570°C. Une influence décisive est attribuée à la dimension des granules de catalyseur, car la formation de l'ammoniac à des vitesses de volume élevées a lieu à la surface extérieure.
Comme un corollaire, on prend en considération et on étudie la notion d' „épaisseur catalytique active" du catalyseur.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 141
C.D. 66.097.3:661.53

Fl. Oprea, M. Ienciu et M. Panait: **L'étude des propriétés des solutions d'aluminate obtenues pendant la solubilisation du concreté de néphéline**

Les auteurs font une étude sur la détermination des propriétés physiques des solutions d'aluminate obtenues directement dans le flux technologique de transformation de ces matériaux contenant Al_2O_3. Ils ont effectué des recherches expérimentales sur la densité, la viscosité et la tension superficielle et ont obtenu certains résultats qui peuvent servir à la direction et au contrôle du processus technologique d'obtention de l'alumine par concrétion des néphélines.
Dans l'interprétation des résultats, les auteurs ont tenu compte de la théorie ionique sur la nature des solutions d'aluminates de sodium.

Rev. Chim. 22, 1971. nr. 3, p. 153
C.D. 661. 862. 541.3.

G. I. Jinescu: **Equation pour le coefficient de mélange des particules solides en couche vibrofluidisée**

Une équation critériale a été établie pour le coefficient de mélange, pour le cas du mélange des particules solides dans la couche fluidisée aux gaz, en présence des vibrations verticales. La relation est déduite à l'aide de l'analyse dimensionnelle, les constantes de l'équation étant déterminées sur la base de l'analyse d'un nombre important de données expérimentales propres. Il résulte de la relation l'intensification du mélange des particules solides, avec augmentation des caractéristiques vibratoires.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 3, p. 159
C.D. 66.096.5:66.065.7

C. Bejan: **L'effet des substances superficiellement actives sur le transfert de masse dans l'extraction liquide-liquide**

Les substances superficiellement actives à de faibles concentrations (10^{-6} — 10^{-3} mol/l) manifestent une forte action de réduction de la vitesse de transfert de masse, particulièrement nuisible dans les processus d'extraction, absorption ou distillation.
Les données expérimentales obtenues concernant la dépendance de l'efficacité de l'extraction par rapport à la tension interfaciale, la concentration de la substance superficiellement active et les effets de bout, ont permis de tirer des conclusions relatives au mécanisme de l'action des substances superficiellement actives dans l'extraction par gouttes. Ce mécanisme est différent de celui de la couche barrière proposé par Torjesen, ainsi que du mécanisme hydrodynamique de Levici et donne une explication plus appropriée des données expérimentales.

Rev. Whim. **22**, 1971, nr. 3, p. 165
C.D. 66.061.5:661.185

I. Petrariu, O. Petreuş, A. Carpov, C. Luca, M. Dima: **Dégradation de certains échangeurs d'anions aux groupes quaternaires d'ammonium en milieux alcalins et oxydants**

En vue d'établir la durée d'utilisation d'un anionite dans différents processus industriels, on a déterminé la stabilité chimique des anionites du type I et II en milieux alcalins et oxydants et on a identifé les principaux produits de dégradation.

Rev. Whim. **23**, 1971, nr. 3, p. 177
C.D. 661.183.123

D. Zăvoianu şi Eugenia Cavadia

Sinteza, structura şi reactivitatea unor nitrili alfa, beta, nesaturaţi derivaţi de la *o*-tolilacetonitril şi 2,5–dimetilfenilacetonitril

Într-o serie de note anterioare [1—3], studiindu-se influenţa exercitată de către un sistem conjugat de electroni π în reacţia de hidroliză alcalină a nitrililor alfa, beta nesaturaţi, s-a constatat o creştere a constantelor de viteză ale reacţiei de hidroliză, energia de activare scăzînd. Continuînd cercetările, s-au urmărit [4, 5] influenţele inductive şi electromere exercitate de către diferiţi substituenţi, respingători sau atrăgători de electroni, asupra constantei de viteză şi a parametrilor de activare în reacţia de hidroliză alcalină a unor benzilidenfenilacetonitrili, benziliden naftilacetonitrili şi benziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrili.

În lucrarea de faţă se prezintă sinteza şi studiul hidrolizei alcaline a unor nitrili derivaţi de la *o*-tolilacetonitril şi 2,5-dimetilfenilacetonitril.

Nitrilii au fost sintetizaţi prin condensarea *o*-tolilacetonitrilului, respectiv a 2,5-dimetilfenilacetonitrilului în mediu de metilat de sodiu cu aldehide aromatice substituite în nucleu, tehnica experimentală fiind cea folosită şi în sinteza altor clase de substanţe asemănătoare [6, 7].

În tabela 1 sînt trecute substanţele sintetizate, care au servit studiului cinetic.

Hidroliza lor alcalină s-a făcut după tehnica experimentală cunoscută [8], rezultatele fiind trecute

Tabela 1

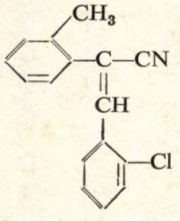
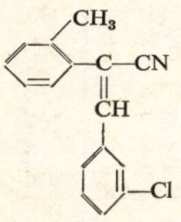
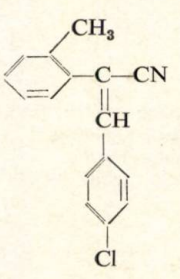
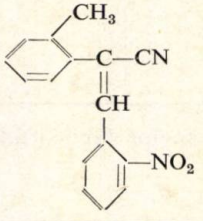
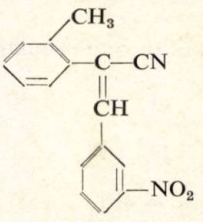
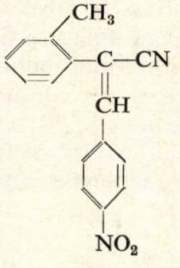
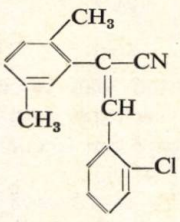
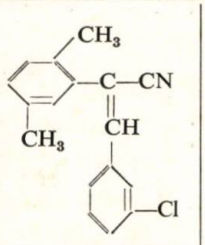
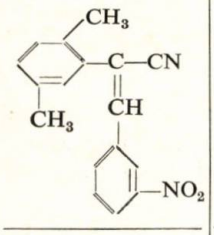
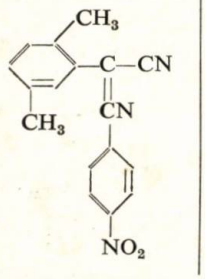
Substanţa	p.t., °C	Solvent	Culoare	Analiză de azot
	193	alcool etilic	alb	calculat: 5,53 găsit: 5,72
	125	alcool etilic	alb	calculat: 5,53 găsit: 5,31
	94	alcool etilic	alb	calculat: 5,53 găsit: 6,07
	230	eter etilic	cafeniu deschis	calculat: 10,4 găsit: 10,1
	240	eter etilic	cafeniu închis	calculat: 10,4 găsit: 9,9
	252	eter etilic	porto-caliu	calculat: 10,4 găsit: 9,96
	180	cloro-form	alb	calculat: 5,24 găsit: 4,93

Tabela 1 *(urmare)*

Substanța	p.t., °C	Solvent	Culoare	Analiză de azot
	185	alcool etilic	alb	calculat: 5,24 găsit: 5,01
	254	acetonă	cafeniu închis	calculat: 10,07 găsit: 9,82
	270	eter etilic	portocaliu deschis	calculat: 10,07 găsit: 9,91

în tabelele 2 și 3 semnificația coloanelor fiind următoarea:

t este timpul, ore;

x — cantitatea de amoniac degajată la momentul t moli/l;

k_2 — constanta de viteză a reacțiilor bimoleculare calculată după ecuația:

$$k_2 = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)},$$

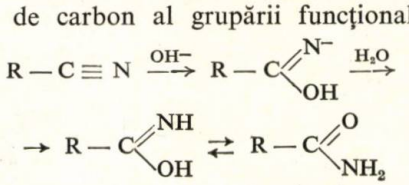
în care:

$a - x$ este concentrația de nitril, moli/l;

$b - x$ — concentrația de KOH, moli/l.

Discutarea rezultatelor

Din examinarea rezultatelor cuprinse în tabelele 2 și 3 se constată că reacția de hidroliză alcalină a seriilor de nitrili studiați urmează mersul reacțiilor bimoleculare cu mase neechivalente, ceea ce confirmă mecanismul propus de către R e m i c k [9], care constă în atacul nucleofil al ionului oxidril asupra atomului de carbon al grupării funcționale nitril:



Cu ajutorul constantelor de viteză s-au calculat parametrii de activare, energia de activare, entalpia de activare și entropia de activare, care sînt trecute în tabela 4.

Din datele cuprinse în tabela 4 se observă că *m*-clor și *p*-clor benziliden *o*-tolilacetonitrilii au

Tabela 2

HIDROLIZA SERIEI DE NITRILI LA 99,8°C, $a = 0{,}2480$ moli/l; $b = 0{,}9980$ moli/l

o-Clorbenziliden *o*-tolilacetonitril		*m*-Clorbenziliden *o*-tolilacetonitril		*p*-Clorbenziliden *o*-tolilacetonitril		*o*-Nitrobenziliden *o*-tolilacetonitril		*m*-Nitrobenziliden *o*-tolilacetonitril		*p*-Nitrobenziliden *p*-tolilacetonitril		*o*-Clorbenziliden 2,5-dimetilfenil-acetonitril		*m*-Clorbenziliden 2,5-dimetilfenil-acetonitril		*m*-Nitrobenziliden 2,5-dimetilfenil-acetonitril		*p*-Nitrobenziliden 2,5-dimetilfenil-acetonitril	
t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	0,0120	0,5	0,0090	0,5	0,0070	0,5	0,0020	1	0,0025	0,5	0,0025	1	0,0130	1	0,0192	1,5	0,0060	1,5	0,0020
1,0	0,0250	0,66	0,0120	1,0	0,0170	1,0	0,0040	3	0,0068	1	0,0059	1,5	0,0185	1,5	0,0319	2	0,0075	3	0,0030
1,5	0,0390	0,83	0,0130	1,5	0,0240	1,5	0,0060	4	0,0079	1,5	0,0103	2	0,0245	1,75	0,0362	2,5	0,0090	4,5	0,0040
2	0,0510	1,0	0,0170	2,0	0,0320	2,0	0,0080	5,5	0,0114	2	0,0147	2,5	0,0305	2	0,0415	3	0,0110		
2,5	0,0590	1,16	0,0210	2,5	0,0400	2,5	0,0100	7	0,0148	2,5	0,0172	3	0,0355						
3	0,0670	1,33	0,0250							3	0,0197								
										3,5	0,0222								

$k_{mediu} = 0{,}111 \pm 0{,}01$ 1/mol. h; $k_{mediu} = 0{,}073 \pm 0{,}01$ 1/mol. h; $k_{mediu} = 0{,}070 \pm 0{,}01$ 1/mol. h; $k_{mediu} = 0{,}016 \pm 0{,}01$ 1/mol. h; $k_{mediu} = 0{,}009 \pm 0{,}01$ 1/mol. h; $k_{mediu} = 0{,}027 \pm 0{,}01$ 1/mol. h; $k_{mediu} = 0{,}053 \pm 0{,}01$ 1/mol. h; $k_{mediu} = 0{,}087 \pm 0{,}01$ 1/mol. h; $k_{mediu} = 0{,}015 \pm 0{,}01$ 1/mol. h; $k_{mediu} = 0{,}004 \pm 0{,}01$ 1/mol. h.

Tabela 3

HIDROLIZA SERIEI DE NITRILI LA 117°C, $a = 0{,}2480$ moli/l, $b = 0{,}9980$ moli/l

o-Clorbenziliden *o*-tolilacetonitril		*m*-Clorbenziliden *o*-tolilacetonitril		*p*-Clorbenziliden *o*-tolilacetonitril		*o*-Nitrobenziliden *o*-tolilacetonitril		*m*-Nitrobenziliden *o*-tolilacetonitril		*p*-Nitrobenziliden *o*-tolilacetonitril		*o*-Clorbenziliden 2,5-dimetilfenil-acetonitril		*m*-Clorbenziliden 2,5-dimetilfenil-acetonitril		*m*-Nitrobenziliden 2,5-dimetilfenil-acetonitril		*p*-Nitrobenziliden 2,5-dimetilfenil-acetonitril	
t, *h*	*x*	*t*, *h*	*x*	*t*, *h*	*x*	*t*, *h*	*x*	*t*, *h*	*x*	*t*, *h*	*x*	*t*, *h*	*x*	*t*, *h*	*x*	*t*, *h*	*x*	*t*, *h*	*x*
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,25	0,0150	1,33	0,0520	0,33	0,0150	1	0,0066	0,16	0,0010	1,5	0,0270	1	0,0245	0,75	0,0330	0,33	0,0038	0,5	0,0010
0,41	0,0260	1,5	0,0600	0,5	0,0230	1,5	0,0104	0,33	0,0020	1,75	0,0280	1,5	0,0365	1	0,0460	0,5	0,0066	1	0,0020
0,58	0,0340	1,66	0,0650	0,66	0,0330	2	0,0142	0,5	0,0030	2	0,0290	2	0,0475	1,25	0,0550	0,75	0,0085	1,5	0,0030
0,75	0,0420	1,83	0,0710	0,83	0,0360	2,5	0,0170	0,66	0,0040	2,25	0,0300	2,5	0,0535	1,5	0,0620	0,91	0,0104	2	0,0040
0,91	0,0480	2	0,0750	1	0,0400			0,83	0,0050	2,75	0,0310	3	0,0635	1,75	0,0680	1,08	0,0113	2,5	0,0050
1,08	0,0540	2,16	0,0810	1,16	0,0450			1	0,0060					2	0,0730	1,25	0,0132		
1,25	0,0610	2,33	0,0840	1,33	0,0490											1,41	0,0150		
1,41	0,0680	2,5	0,0880																
1,58	0,0730	2,66	0,0910																

$k_{mediu} = 0{,}247 \pm 0{,}01$ 1/mol. h; $k_{mediu} = 0{,}187 \pm 0{,}01$ 1/mol. h; $k_{mediu} = 0{,}190 \pm 0{,}01$ 1/mol. h; $k_{mediu} = 0{,}029 \pm 0{,}01$ 1/mol. h; $k_{mediu} = 0{,}024 \pm 0{,}01$ 1/mol. h; $k_{mediu} = 0{,}062 \pm 0{,}01$ 1/mol. h; $k_{mediu} = 0{,}105 \pm 0{,}01$ 1/mol. h; $k_{mediu} = 0{,}196 \pm 0{,}01$ 1/mol. h; $k_{mediu} = 0{,}046 \pm 0{,}01$ 1/mol. h; $k_{mediu} = 0{,}008 \pm 0{,}0$ 1/mol. h.

constantele de viteză extrem de apropiate şi mai scăzute faţă de constantele de viteză ale izomerului lor, *o*-clor benziliden *o*-tolilacetonitrilul.

Energia de activare a izomerului cu clorul în poziţia orto- este mai mică decît energiile de activare ale izomerilor cu clorul în meta- şi para-.

În cazul izomerilor cu gruparea nitro-, se constată că *p*-nitrobenziliden *o*-tolilacetonitrilul prezintă constante de viteză mai mari decît cele corespunzătoare pentru *o*- şi *m*-nitrobenziliden *o*-tolilacetonitril.

În seria nitrililor alfa, beta nesaturaţi derivaţi de la 2,5-dimetilfenilacetonitril, se remarcă diferenţe între constantele de viteză, atît pentru derivaţii cu substituentul clor, cît şi pentru derivaţii cu substituentul nitro.

Parametrii de activare

Examinînd datele referitoare la valorile entalpiilor de activare şi ale entropiilor de activare, se poate reprezenta grafic variaţia celor doi parametri unul în funcţie de celălalt (fig. 1 şi 2).

Din datele cuprinse în tabela 4 se observă în seria nitrililor alfa, beta nesaturaţi derivaţi de la *o*-tolilacetonitril că atît izomerul *o*-clor, cît şi izomerul *o*-nitro prezintă entalpii şi entropii de activare mai mici decît izomerii *m*- şi *p*- substituiţi. Aceasta se explică, probabil, prin suprapunerea efectelor inductive şi electromere, care determină diminuarea inhibiţiei polare a solvatării centrului de reacţie mai mult în starea de tranziţie a reacţiei de hidroliză alcalină, decît în starea iniţială.

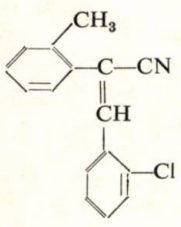
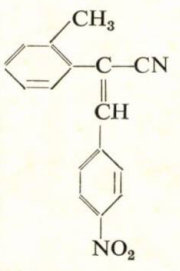
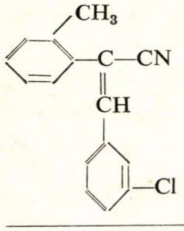
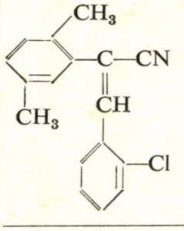
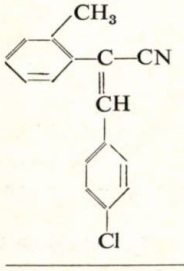
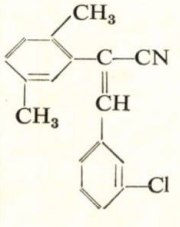
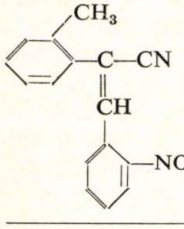
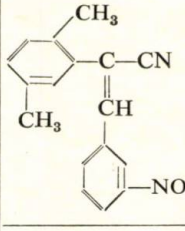
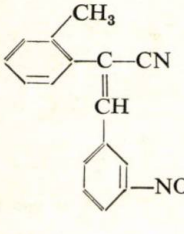
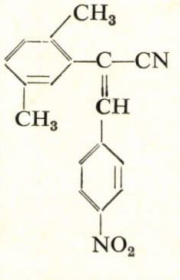
În cazul nitrililor derivaţi de la 2,5-dimetilfenilacetonitril se constată la fel diminuarea inhibiţiei polare a solvatării, ca urmare a suprapunerii efectelor inductive şi electromere pentru derivaţii cu substituenţii clor şi nitro- în poziţiile *o*- şi *p*-.

Examinînd în ansamblu valorile parametrilor de activare se constată că, în general, în seria nitrililor alfa, beta nesaturaţi derivaţi de la 2,5-dimetilfenilacetonitril, structura moleculară fiind mai complicată decît cea a nitrililor alfa, beta nesaturaţi derivaţi de la

Fig. 1

Fig. 2.

Tabela 4

Nitrilul	$k_{99,8°C}$, 1/mol. h	$k_{117°C}$, 1/mol. h	E kcal/mol	ΔH^{++} kcal/mol	ΔS^{++} u.e.	Nitrilul	$k_{99,8°C}$, 1/mol. h;	$k_{117°C}$ 1/mol. h;	E kcal/mol	ΔH^{++} kcal/mol	ΔS^{++} u.e
	0,111	0,247	13,5	12,7	—44		0,027	0,062	14,2	13,4	—47
	0,073	0,187	15,9	15,1	—39		0,053	0,105	11,5	10,7	—56
	0,070	0,190	20,9	20	—27		0,087	0,196	13,7	12,9	—45
	0,016	0,029	10,1	9,3	—57		0,015	0,046	18,4	17,6	—36
	0,009	0,024	16,6	15,8	—42		0,004	0,008	11,7	10,9	—55

o-tolilacetonitril determină diminuarea inhibiției polare a solvatării centrului de reacție. În felul acesta este permisă orientarea moleculelor solventului în jurul centrului de reacție în starea de tranziție mai mult decît în starea inițială, numărul mișcărilor interne ale radicalilor legați de centrul de reacție scăzînd simțitor, entalpiile de activare și entropiile de activare avînd valori mai scăzute.

În concluzie, și în cazul hidrolizei alcaline a acestor serii de nitrili, s-au pus în evidență efectele de natură polară, care se pot transmite prin intermediul sistemului conjugat de electroni π.

Bibliografie

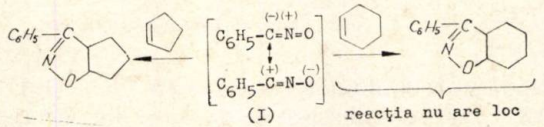
1. Angelescu, E., Vasiliu, G. și Zăvoianu, D. În Revue de chimie, Academia R.S.R. **2**, 1962, p. 655.
2. Zăvoianu, D. În: Analele Univ. București, Seria Științele Naturii **2**, 1967, p. 21.
3. Zăvoianu, D. În: Chemistry oil and gas in Romania **4**, 1969, p. 16.
4. Zăvoianu, D. și Mori, A. În: Rev. de chimie, București, **7**, 1967, p. 395.
5. Zăvoianu, D. și Mori, A. În: Rev. de chimie, București, **4**, 1968, p. 193.
6. Zăvoianu, D. și Mori, A. În: Analele Univ. București, seria Științele Naturii, **1**, 1968, p. 111.
7. Zăvoianu, D. și Mori, A. În: Analele Univ. București, seria Științele Naturii, **1**, 1969, p. 79.
8. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zăvoianu, D. și Nan, F., În: Studii și cercetări de chimie, Academia R.P.R., București, **3**, 1961, p. 459.
9. Remick, A. E. În: Electronic interpretation in Organic Chemistry, ed. II-a, New York, John Wiley, 1949, p. 424.

N. Bărbulescu, R. Lazăr

CICLOADIȚII 1,3-DIPOLARE ALE UNOR NITRILOXIZI AROMATICI LA SISTEME CICLICE NESATURATE, PENTAATOMICE

Pe baza rezultatelor obținute în anul 1962 [1], privind cicloadiția 1,3-dipolară a benzonitriloxidului la legăturile duble din derivații ciclopentenici și ciclohexenici, în lucrarea de față s-au studiat reacțiile de cicloadiție ale unor benzonitriloxizi substituiți, la o serie de derivați ciclopentenici.

Anterior [1], urmărindu-se comparativ reacționabilitatea benzonitriloxidului (I) față de unii derivați ciclopentenici și ciclohexenici, s-a stabilit că derivații ciclopentenici adiționează cu ușurință benzonitriloxidul, în timp ce derivații ciclohexenici reacționează numai în cazurile în care dubla legătură este activată de prezența unei grupări atrăgătoare de electroni.



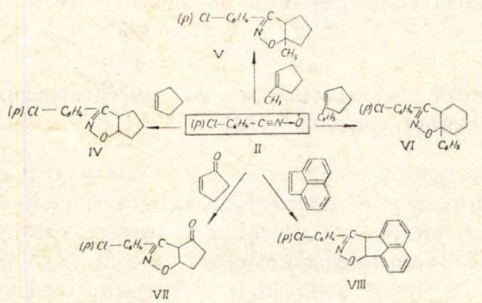
Schema 1.

Această reacționabilitate diferită a celor două tipuri de legătură dublă endociclică s-a atribuit tensiunii de ciclu, existentă în sistemele pentaatomice.

Ulterior [2, 3, 4], s-a demonstrat că sistemele pentaatomice tensionate angular, de tipul norbornadienei și a derivaților norbornenici, reacționează cu și mai mare ușurință în reacția de cicloadiție 1,3-dipolară a benzonitriloxidului.

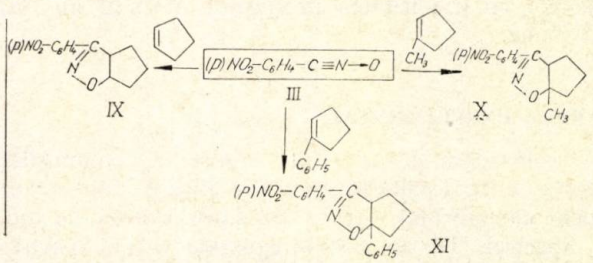
Benzonitriloxizii studiați sînt: *p*-clorbenzonitriloxidul (II) și *p*-nitrobenzonitriloxidul (III), iar derivații ciclopentenici sînt următorii: ciclopentena, 1-metil-Δ1-ciclopentena, 1-fenil-Δ1-ciclopentena, ciclopenten-3-ona și acenaftilenul (schemele 2 și 3).

Reacțiile de cicloadiție ale *p*-clorbenzonitriloxidului la sistemele menționate s-au efectuat prin reunirea soluțiilor eterice de nitriloxid și cicloolefină, luate în raport echimolecular. Se constată că în aceste cazuri randamentele obținute de aduct izoxazolinic (IV — VIII), variază între 27 și 68%, datorită formării concomitente și a unor cantități de difenilfuroxan corespunzător. Reacțiile care au loc sînt prezentate în schema 2.



Schema 2

Reacțiile de cicloadiție ale *p*-nitrobenzonitriloxidului s-au efectuat „in situ", nefiind posibilă obținerea independentă a unei soluții de nitriloxid, datorită vitezei mari de dimerizare a acestuia, astfel încît, în încercările efectuate în acest mod s-a constatat formarea cantitativă a difenil-furoxanului corespunzător. În acest caz raportul molar nitriloxid: cicloolefină a fost de 1:2. Lucrînd în aceste condiții, concentrația staționară de nitriloxid este considerabil redusă, iar dimerizarea la furoxan este împiedicată, fiind favorizată astfel reacția de cicloadiție la legătura ciclopentenică. De această dată s-au obținut randamente de aduct izoxazolinic (IX — XI) ce variază între 67 și 91%.



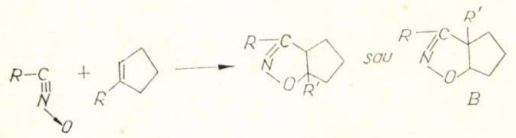
Schema 3.

Aducții obținuți (IV — XI) sînt menționați în tabela 1.

Tabela 1

Aductul			p.t., °C
Nr.	cicloolefina	nitriloxidul	
IV	ciclopentena	*p*-clorbenzonitriloxid	84—87
V	1-metil-Δ1-ciclopentena	*p*-clorbenzonitriloxid	80—83
VI	1-fenil-Δ1-ciclopentena	*p*-clorbenzonitriloxid	116—118
VII	ciclopenten-3-ona	*p*-clorbentonitriloxid	104—106
VIII	acenaftilenul	*p*-clorbenzonitriloxid	207—209
IX	ciclopentena	*p*-nitrobenzonitriloxid	173—175
X	1-metil-Δ1-ciclopentena	*p*-nitrobenzonitriloxid	103—104,5
XI	1-fenil-Δ1-ciclopentena	*p*-nitrobenzonitriloxid	134—136

În cazul sistemelor ciclopentenice în care legătura dublă este monosubstituită sau activată de vecinătatea grupării carbonil, este de aşteptat ca cicloadiţia nitriloxidului să fie orientată în funcţie de natura substituentului legat la dubla legătură, astfel încît compusul obţinut va avea fie structura A, fie structura B (schema 4) sau va fi un amestec al celor două structuri izomere.



Schema 4.

Rezultatele cromatografiei în strat subţire, efectuată la compuşii izoxazolinici V — VII, X şi XI, dovedesc că aducţii respectivi sînt unitari, reacţia decurgînd într-un singur sens, probabil după schema A.

Spectrele de absorbţie în IR ale compuşilor IV — XI confirmă existenţa structurii izoxazolinice şi sînt în concordanţă cu datele din literatura de specialitate referitoare la spectrele IR ale acestor structuri [5, 6, 7, 8].

În tabela 2 sînt redate principalele vibraţii caracteristice ale compuşilor IV — XI obţinuţi.

Din rezultatele obţinute reiese că cicloolefinele pentaatomice studiate reacţionează în bune condiţii atît cu *p*-clor- cît şi cu *p*-nitrobenzonitriloxidul, ducînd la compuşii izoxazolinici corespunzători. Ca metodă de lucru se recomandă obţinerea nitriloxizilor respectivi „in situ" şi folosirea unui exces de dipolarofilă, deoarece în aceste condiţii atît randamentele, cît şi puritatea produşilor obţinuţi au fost mai bune.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Cromatografia în strat subţire a compuşilor obţinuţi a fost făcută pe suport de silicagel, folosind ca eluent cloroformul, iar ca revelator vaporii de iod.

Spectrele IR au fost înregistrate la un spectrofotometru UR-20- Carl Zeiss Yena.

Ciclopentena [9], 1-metil-Δ1-ciclopentena [10], 1-fenil-Δ1-ciclopentena [11], ciclopenten-3-ona [12] şi acenaftilenul [13] au fost preparate conform metodelor descrise în literatura de specialitate.

1. Reacţiile cicloolefinelor cu *p*-clorbenzonitriloxidul

p-Clorbenzonitriloxidul este preparat în soluţie eterică prin dehidroclorurarea clorurii *p*-clorobenzohidroxamice, în prezenţa trietilaminei [3]. După separarea clorhidratului de trietilamină, filtratul eteric este adăugat la cantitatea echimoleculară de cicloolefină diluată cu eter etilic. Amestecul de reacţie este păstrat la reflux pe baie de apă timp de 2—2,5 ore, după care se lasă în repaus peste noapte la temperatura camerei.

După îndepărtarea eterului, reziduul uleios rămas se reia cu puţin metanol; se formează cristale, care se purifică prin recristalizări repetate, deoarece conţin cantităţi apreciabile de furoxan.

3-p- Clorfenil-4,5-ciclopentan-Δ2-izoxazolina (IV)

Reziduul uleios rămas se reia cu metanol; se obţin cristale cu p.t. = 141—145°C-furoxan-, iar, filtratul metanolic se răceşte cu zăpadă carbonică, obţinîndu-se un solid alb, cu p.t. = 62—79°C (Rd. = = 27,6%), care prin dizolvări repetate în metanol şi prin răcire cu zăpadă carbonică capătă p.t. = = 84—87°C.

Analiză ($C_{12}H_{12}ONCl$): N% găsit: 6,61;
calculat: 6,32.

3-p-clorfenil-4 (sau 5) metil-4,5-ciclopentan-Δ2-izoxazolina (V)

Reziduul uleios rămas se reia cu metanol. Se filtrează cristalele formate, cu p.t. = 135—144° (furoxan), iar filtratul metanolic se răceşte cu zăpadă carbonică, obţinîndu-se un solid alb cu p.t. = 73—78° (Rd. = 35,4%). Prin dizolvări repetate în metanol şi răcire cu zăpadă carbonică se obţin cristale cu p.t. = 80—83°C.

Analiză ($C_{13}H_{14}ONCl$): N% găsit: 6,30;
calculat: 5,94.

3-p-clorfenil-4 (sau 5) fenil-4,5-ciclopentan-Δ2-izoxazolina (VI)

Produsul brut obţinut, cu p.t. = 95—105°C (Rd. = =64,8%), se recristalizează fracţionat din metanol, pentru separarea furoxanului. Se obţin cristale albe cu p.t. = 116—118°C.

Analiză ($C_{18}C_{16}ONCl$): N% găsit: 4,89;
calculat: 4,70.

3-p-clorfenil-4,5 (3'-ceto) ciclopentan-Δ2-izoxazolina (VII)

Produsul brut obţinut, cu p.t. = 88—92°C (Rd. = = 50,8 %),se recristalizează de două ori din metanol, punctul de topire rămînînd constant: 88—102°C. Totuşi cromatografia în strat subţire arată că reprezintă un amestec de furoxan şi de compus izoxazolinic. De aceea s-a efectuat separarea pe o coloană de Al_2O_3 neutră, eluţia făcîndu-se cu eter etilic anhidru. S-au cules zece fracţiuni de cîte 100 cm^3 eluat. După evaporarea eterului, în primele două fracţiuni s-a separat furoxanul — p.t. = 132—141°C, celelalte opt fracţiuni conţinînd produs izoxazolinic sub formă de cristale cu p.t. = 104—108°C. Fracţiunile s-au reunit şi s-au recristalizat o dată din alcool etilic, obţinîndu-se ace albe cu p.t. 104—106°C.

Analiză ($C_{12}H_{10}O_2NCl$): N% găsit: 6,12;
calculat: 6,26,

Aductul izoxazolinic (VIII)

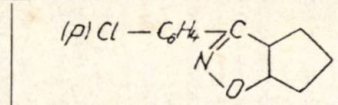
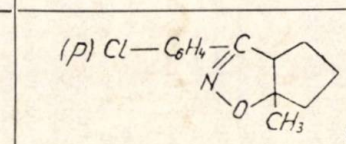
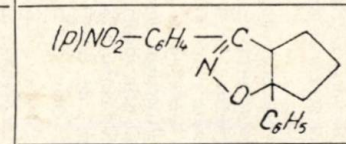
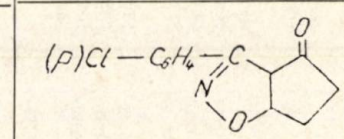
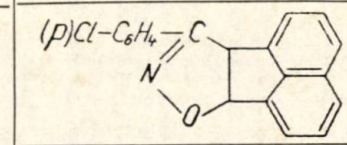
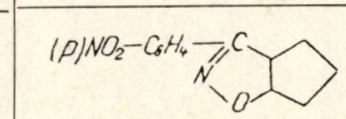
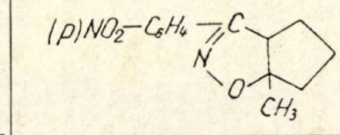
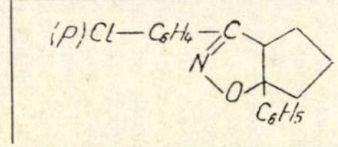
Produsul brut, insolubil chiar în eter la fierbere, are p.t. = 185—200° (Rd. = 68%). Se recristalizează de două ori din benzen, obţinîndu-se cristale albe aciculare, cu p.t. = 207—209°C.

Analiză ($C_{19}H_{12}ONCl$): N % găsit: 4,45;
calculat: 4,58.

2. Reacţiile cicloolefinelor cu *p*-Nitrobenzonitriloxidul obţinut „in situ" [12]

La o soluţie etanolică răcită (— 10° — 0°), conţinînd clorură *p*-nitrobenzohidroxamică şi cicloolefină în raport molar 1:2, s-a adăugat treptat, sub agitare puternică, cantitatea corespunzătoare de trietilamină, diluată cu etanol, astfel încît temperatura amestecului de reacţie să nu depăşească — 5°C. După terminarea

Tabela 2

Compusul nr.	Formula / Vibrații în I.R., cm^{-1}	Vibrațiile fenilului			Vibrațiile $-CH_2-$			$\nu C=N$	$\nu N-O$	$\nu O-C$	$\nu C=O$	Vibrațiile NO_2	
		$\nu C-H$	$\nu C-C$ (vibrații de inel)	$\delta C-H$ (în afara planului)	$\nu C-H$ (sim.)	$\nu C-H$ (asim.)	$\delta C-H$					νNO_2 (sim.)	νNO_2 (asim.)
IV		3 055—3 080	1 411 1 500 1 600	810 830	2 950 2 870	2 950 2 965	1 456	1 635—1 640	1 360	1 095	—	—	—
V		3 050—3 075	1 409 1 503 1 600	820 790	2 875 2 892	2 930 2 958	1 456	1 630—1 665	1 359	1 098	—	—	—
VI		3 030—3 090	1 406 1 500 1 600	810,830 710,760	2 860 2 875	2 950 2 970	1 450	1 635—1 640	1 360	1 100	—	—	—
VII		3 085	1 410 1 505 1 605	855 890	2 880 2 900	2 940 2 970	1 460	1 630—1 650	1 340	1 100	1 750	—	—
VIII		3 020—3 110	1 405 1 500 1 600	843,880 730,765	—	—	—	1 630	1 345	1 100	—	—	—
IX		3 029—3 090	1 410 1 524 1 603	810	2 858 2 860	2 951 2 982	1 457	1 642	1 353	1 111	—	1 370	1 580
X		3 060—3 090	1 410 1 528 1 601	827	2 855	2 935	1 452	1 641	1 351	1 111	—	1 340	1 576
XI		3 030—3 090	1 410 1 521 1 600	820 710,760	2 850 2 879	2 950 2 980	1 451	1 635	1 370	1 114	—	1 370	1 572

adăugării, amestecul de reacție se lasă să atingă temperatura camerei, la care se mai păstrează sub agitare energică încă 2—3 ore, după care se lasă în repaus pînă a doua zi.

Cristalele formate se filtrează și se spală cu apă pe filtru, iar la filtrat se adaugă un volum dublu de apă, pentru a separa total produsul izoxazolinic de clorhidratul de trietilamină.

3-p-nitrofenil-4,5-ciclopentan-Δ2-izoxazolina (IX)

Produsul brut, insolubil în alcool și în apă, cu p.t. = 150—160°C (Rd = 91%), conține și o cantitate apreciabilă de furoxan.

După trei recristalizări din metanol, s-au obținut plăcuțe slab galbene, cu p.t. = 173—175°C.

Analiză ($C_{12}H_{12}O_3N_2$): N% găsit: 12,61;
calculat: 12,07.

3-p-nitrofenil-4 (sau 5) metil-4,5-ciclopentan-Δ2-izoxazolina (X)

Produsul brut obținut, cu p.t. = 88—95°C (Rd. = = 72%), se recristalizează de trei ori din metanol, conducînd la cristale galben-deschis, cu p.t. = =103—104,5°C.

Analiză ($C_{13}H_{14}O_3N_2$): N% găsit: 11,94;
calculat: 11,38.

3-p-nitrofenil-4- (sau 5) fenil-4,5-ciclopentan-Δ2-izoxazolina (XI)

Cristalele galbene obținute, insolubile în alcool și în apă, cu p.t. = 122—133°C (Rd. = 67,4%), se recristalizează o dată din acetonă: apă (7:1), obținîndu-se cristale galbene aciculare, cu p.t. = 134—136°C.

Analiză ($C_{18}H_{16}O_3N_2$): N% găsit: 9,09;
calculat: 9,00.

Bibliografie

1. Bărbulescu, N. și Grünanger, P. În: Gazz. Chim. Ital., **92**, 1962, p. 138.
2. Bărbulescu, N. și Lazăr, R. În: Rev. Roum. Chim., **11**, 1966 p. 1 141.
3. Cocu, F. G., Lazăr, R. și Bărbulescu, N. În: Rev. Chim. (București), **19**, nr. 11, 1968, p. 625.
4. Lazăr, R., Cocu, F. G. și Bărbulescu, N., În: Rev. Chim., București, **20**, nr. 1, 1969, p. 3.
5. Cistocletov, V. N. și Babaian, V. O. În: Zhur. Org. Kim., **2**, 1966, p. 201.
6. Vaghina, L. K., Cistocletov, V. N. și Petrov, A. A. În: Zhur. Org. Kim., **2**, 1966, p. 1 766.
7. Bonderev, G. N., Rijov, V. A., Cistocletov, V. N. și Petrov, A. A. În: Zhur. Org. Kim., **3**, 1967, p. 831.
8. Chang, M. S. și Lowe, J. U. În: Org. Chem., **32**, 1967, p. 1 577.
9. Vogel, A. I. A text-book of Practical Organic Chemistry. Longsmans, Green and Co. London, New York, Toronto, ediția a 3-a, 1956, p. 243.
10. Chavanne, G. și De Vogel, L. În: Bull. Soc. Chim. Belg., **37**, 1928, p. 141.
11. Bauer, E. În: Ann. Chim., **1**, nr. 9, 1914, p. 367.
12. De Puy, C. H. și Eilers, K. L. În: J. Org. Chem., **24**, 1959, p. 1 380.
13. Anderson, A. G. și Anderson, R. G. În: J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 6 610.
14. Eloy, F., Lenaers, R. În: Bull. Soc. Chim., Belg., **74**, 1965, p. 129.

BREVETE

Brevet nr. 51 966

Înregistrat: 1.VII.1968 Cl. 40 a, 15/02
Publicat: 20.II.1970 C.I.B.: C 22 b
Titular: **Uzina Chimică-metalurgică „Neferal" București** C.Z.U.: 669 35
Autori: dr. ing. Lidia Drăgan
ing. Ion Stanciu

Titlul: **Fluxuri pentru protecția băilor metalice la topirea deșeurilor și aliajelor pe bază de cupru**

Invenția se referă la fluxuri destinate protecției băilor metalice la topirea deșeurilor și aliajelor de cupru, în scopul reducerii pierderilor de metal prin oxidare.

Fluxurile de protecție cunoscute, constituite din amestecuri de săruri, nu au o capacitate de udare optimă, astfel încît să asigure pe lîngă o protecție bună și o separare ușoară de metal la turnare.

Prezenta invenție înlătură dezavantajele menționate prin aceea că folosește, pentru protecția băilor metalice la topirea deșeurilor și aliajelor de bronz cu staniu, un amestec de: 20% $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$; 30% Na_2CO_3; 40% NaCl; 10% $3NaF . AlF_3$ adăugat în cantitatea de 1,5—2% din greutatea băii. Pentru protecția băilor metalice la topirea deșeurilor și aliajelor de alamă se folosește un amestec de: 22% $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$; 12% Na_2CO_3; 45% NaCl; 10% CaF_2; 11% făină de silice, adăugată în cantitate de 1,5—2% din greutatea băii.

Fluxurile de protecție, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

— asigură mărimea randamentului de extracție a metalului util cu circa 10% față de topirea fără flux;

— nu atacă căptușeala refractară a cuptorului în care se realizează topirea;

— au o capacitate de udare astfel aleasă încît se separă ușor de metal la turnare.

Brevet nr. 52 141

Înregistrat: 08.V.1965 Cl.: 12 0, 5/01
Publicat: 10.III.1970 C.I.B.: C 07 c

Titular: **Combinatul chimic — Craiova** C.Z.U.: 661 721.
Autori: ing. Dan Popa
ing. Silvia Iacobescu
ing. Smaranda Panait

Titlul: **Procedeu de transformare a azeotropului acetat de metil-metanol în acetat de butil**

Invenția se referă la un procedeu de transformare a azeotropului acetat de metilmetanol în acetat de butil, prin transesterificare.

Procedeele cunoscute realizează transesterificarea acetatului de metil prin tratarea acetatului de metil cu butanol și 5% acid clorhidric. Acest procedeu prezintă dezavantajul de a nu permite evaporarea spontană a metanolului format în reacție și a acetatului de metil nereacționat.

Procedeul descris în brevet indică separarea acetatului de metil prin distilarea extractivă cu apă a azeotropului acetat de metilmetanol după care acetatul de metil este introdus sub formă de vapori într-un mediu de reacție fierbinte. Aceasta este format din butanol și 0,1—2% acid sulfuric.

Procedeul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

— permite recuperarea metanolului cu randamente foarte ridicate;

— volumul de investiții, solicitat de tehnologia conform invenției, este foarte mic;

— se valorifică integral azeotropul acetat de metilmetanol.

H. B. Hass*

PROCESUL KEL PENTRU CLOR**

Dinamica creşterii producţiei de clor în S.U.A. este de aproape trei ori mai mare decît cea a producerii alcaliilor, ceea ce a dus la înlocuirea procedeului var-sodă prin procedeul electrolitic, în care clorul este produsul secundar. Această înlocuire a fost aproape completă în anul 1970, epoca actuală fiind epoca utilizării rapide a procesului de oxiclorurare, care, pentru cele mai multe utilizări în chimia organică, oferă posibilitatea de a reduce necesarul de clor cu circa 50%. În ciuda acestui fapt, cerinţa de clor continuă să crească rapid. Excesul producţiei de sodă caustică pe piaţa americană este preluat de exportul în ţările slab dezvoltate. Aceasta este numai o soluţie temporară, deoarece, o dată cu stabilizarea economiei, cererea de clor faţă de alcalii este totuşi în creştere. Necesitatea creării unui proces de obţinere a clorului fără a produce simultan alcalii este mai veche, dar numai odată cu apariţia procesului Kel-clor a devenit posibilă din punct de vedere economic.

Acest proces a fost anunţat public în 1969 într-un articol al dr. Alex. Oblad publicat în Ind. Engng. Chem. Procesul se compune din trei trepte şi poate fi înţeles mai bine dacă se urmăreşte drumul unei molecule de HCl prin aparat. Ea este iniţial amestecată cu oxigen şi trimisă prin stripper, unde este barbotată printr-un turn în contracurent cu jet de H_2SO_4 conţinînd acid nitrosil sulfuric. Aici, reacţia reversibilă $HCl + NOHSO_4 \rightleftarrows H_2SO_4 + NOCl$ este virtual completă datorită principiului contracurentului. Amestecul de HCl, O_2 şi NOCl este introdus la oxidare, unde temperatura este suficient de ridicată pentru a avea loc disocierea NOCl. Oxidul de azot format prin acest proces reacţionează cu oxigenul, transformîndu-se în NO_2. Apoi HCl şi NO_2 reacţionează pentru a da NO, Cl_2 şi H_2O, după care NO este din nou capabil să se oxideze şi astfel acţionează ca un catalizator de tip omogen. Reacţia de oxidare a NO cu O_2 este de ordinul 3, astfel încît întregul proces este favorizat de o presiune de circa 10 atm. Amestecul gazos de Cl_2, H_2O, NO, NO_2, O_2 şi HCl este introdus într-un stripper, unde este supus unui contracurent de H_2SO_4. Aici activitatea apei formată în reacţie este practic redusă la zero şi formarea de Cl_2 gazos este practic completă. Oxizii de azot sînt îndepărtaţi prin reacţia inversă reacţiei menţionate anterior, din stripper, şi iarăşi contactul prin contracurent asigură reacţia totală. Clorul brut care iese din absorber este apt pentru orice fel de întrebuinţare, dar poate fi purificat mai departe prin procesul de lichefiere sau prin alte metode cunoscute. Acidul sulfuric diluat cald, care pleacă de la fundul stripperului, este concentrat pentru a îndepărta apa şi este răcit pentru a fi recirculat în turnurile de absorbţie. Într-o instalaţie de mare capacitate acest proces va produce clorul la un preţ de cost de fabricaţie de circa 10 $/t, presupunînd că preţul de cost al HCl este nul. Pentru instalaţiile mai mici, preţul de cost este mai mare. Din acest motiv este foarte probabil ca pe viitor, instalaţiile mari de tip Kel-clor vor fi însoţite de instalaţii în care vor avea loc reacţii variate de clorurare, iar acidul clorhidric combinat va fi furnizat instalaţiilor de oxidare. Se pune întrebarea dacă un proces care este atît de apropiat de producerea apei regale poate fi satisfăcător. Acest proces necesită o atenţie deosebită, dar se pare că pe moment a fost rezolvat fără a întrebuinţa materiale neeconomice.

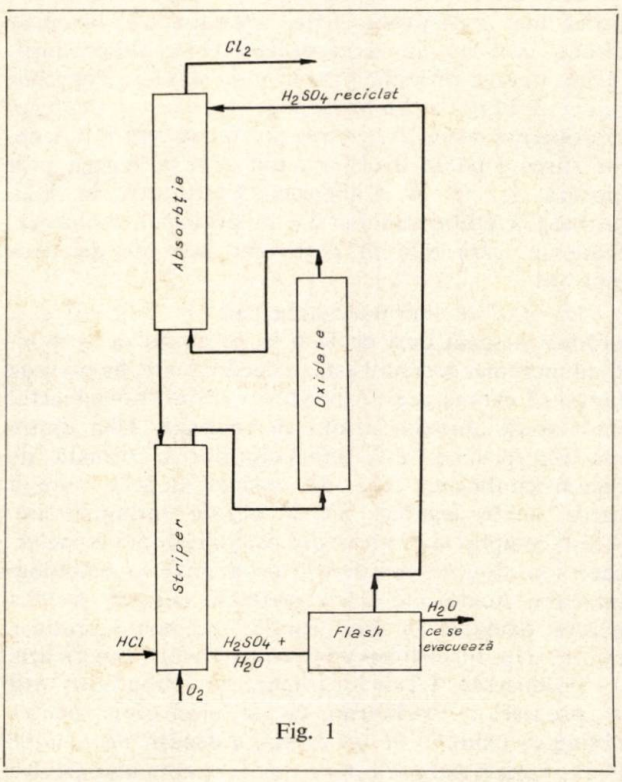


Fig. 1

Se poate deci afirma că acest proces poate fi întrebuinţat în industria chimică. Firma M.W. Kellogg Company are intenţia să autorizeze, sub licenţă, procesul pe scară cît mai largă la diferite societăţi. În Europa, electroliza soluţiilor apoase de HCl este practicată pe o scară destul de larga în timp ce în S.U.A. nu reprezintă un factor important. Ar avea o oarecare raţiune în instalaţiile mici, dar în instalaţii mari nu poate competiţiona cu procedeul Kel-clor. Trebuie menţionat faptul că electroliza clorurii de magneziu nu este un producător serios de clor, deoarece clorul se reciclează, pentru conversia oxidului de magneziu la clorură. Acest proces se poate

* Firma M.W. Kellogg Company — S.U.A.

** Comunicare prezentată la cel de al 39-lea Congres de chimie industrială, 7—11 sept., 1970, Bucureşti.

schimba pe măsură ce se întrebuinţează surse mai bogate în clorură de magneziu, dar aceste surse de clorură sînt mici în comparaţie cu necesităţile pieţii.

Se pot deci considera ca surse posibile de acid clorhidric cele care pot fi oxidate la clor fără coproducţia hidroxidului de sodiu. În Israel s-a produs acid clorhidric reacţionînd acid azotic cu clorură de potasiu, în prezent s-a pus în funcţiune o asemenea instalaţie. La Vicksburg, în S.U.A., aceiaşi reactanţi sînt întrebuinţaţi pentru a produce clor, ca un coprodus al azotatului de potasiu [2]. Clorura de magneziu poate fi uşor hidrolizată de un curent foarte cald, pentru a, da oxid de magneziu şi acid clorhidric. Acesta este de asemenea, un procedeu israelian, întrebuinţîndu-se $MgCl_2 . 6H_2O$ din carnalitele din Marea Moartă; oxidul de magneziu are o puritate de peste 99% şi este întrebuinţat ca material refractar. Clorura de amoniu, un subprodus al procesului Solvay, poate fi disociat la amoniac şi acid clorhidric, iar cele două produse pot fi separate prin diferite metode, descrise în literatura de specialitate. Amoniacul poate fi reciclat prin instalaţia Solvay, iar acidul clorhidric poate fi întrebuinţat ca o sursă de clor. Ecuaţia pentru procesul Solvay atunci se va schimba astfel: $2NaCl + CaCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 +$ $+ CaCl_2$ în $2NaCl + CO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow Na_2CO_3 + Cl_2$. Acest lucru măreşte cu mai mult de două ori valoarea produselor, ţinînd seama de preţurile actuale. Clorul poate fi un coprodus al carbonatului de sodiu, tot aşa cum este astăzi un coprodus al hidroxidului de sodiu. Un beneficiu suplimentar al acestei noi modificări este faptul că clorura de sodiu poate fi utilizată în întregime, în timp ce la ora actuală 30% din ea se găseşte în saramurile reziduale, care constituie o sursă a poluării apelor.

Acţiunea acidului sulfuric asupra clorurii de sodiu a fost timp îndelungat o sursă de acid clorhidric. Îngrăşămintele ai căror cationi şi anioni sînt întrebuinţaţi de plante sînt mai puţin apte pentru nutriţia plantelor decît acelea care nu sînt complet absorbite, ca, de exemplu, clorura de potasiu. Este deci necesar să se convertească clorura de potasiu în astfel de produşi, ca, de exemplu, fosfatul şi nitratul de potasiu. Subprodusul va fi acidul clorhidric. Clorura de amoniu poate fi întrebuinţată în mod similar ca o sursă de acid clorhidric. Operaţia de recuperare a HCl din clorură de calciu, care este un subprodus al procesului Solvay, este pe cale de realizare. Aceasta poate avea efectul menţionat de a îmbunătăţi procedeul Solvay.

Cea mai mare sursă pentru producerea acidului clorhidric este, în prezent, clorurarea compuşilor organici. Dintre acestea, singurul aflat în cantitate mai mare este dicloretanul, care este pirolizat la clorură de vinil şi acid clorhidric:

$$C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow CH_2ClCH_2Cl \cdot CH_2ClCH_2Cl \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2 = CHCl + HCl.$$

Avînd la dispoziţie o instalaţie Kel-clor ar fi mai economic să se pornească de la etan, care costă sub 50%, şi să se recicleze acidul clorhidric, oxidîndu-l la clor. Cu toate acestea, în multe clorurări organice, jumătate din clor revine ca acid clorhidric, ceea ce nu este totdeauna adevărat, după cum s-a arătat la producerea hexaclorociclopentadienei din pentan sau izopentan. Acesta este intermediar pentru acidul clorendic, răşini de tip Hetron şi multe insecticide clorurate: $C_5H_{12} + 9\ Cl_2 \rightarrow$ $\rightarrow C_5Cl_6 + 12\ HCl$. Aici, două treimi din clor revin ca acid clorhidric. Reacţiile care pornesc de la metan şi produc diclorodifluorometan, un agent de răcire întrebuinţat pe scară foarte largă, sînt următoarele:

$$CH_4 + 4\ Cl_2 \rightarrow CCl_4 + 4\ HCl.$$
$$CCl_4 + 2\ HF \rightarrow CCl_2F_2 + 2\ HCl.$$

Numai o pătrime din clor intră în combinaţia organică. Cazul extrem este sinteza unei fluorocarburi ca Teflonul, cînd toată cantitatea de clor este pasibilă de a fi recirculată, după cum rezultă din următoarele ecuaţii:

$$CH_4 + 3Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + 3HCl$$
$$CHCl_3 + 2\ HF \rightarrow CHClF_2 + 2\ HCl$$
$$2CHClF_2 \rightarrow CF_2 = CF_2 + 2HCl$$
$$CF_2 = CF_2 \rightarrow \text{Polymer.}$$

Una dintre posibilităţile interesante de aplicare a oxidării directe a acidului clorhidric presupune clorurarea urmată de dehidroclorurarea şi de reciclarea acidului clorhidric la clorurare. Astfel, în timpul celui de-al doilea război mondial, a fost efectuat un studiu pentru a produce butadiena prin introducerea clorului în normal butene, urmată de piroliză:

$$C_4H_8 + Cl_2 \rightarrow C_4H_8Cl_2;\quad C_4H_8Cl_2 \rightarrow C_4H_6 + 2\ HCl.$$

Nimeni nu a ştiut ce să facă cu acidul clorhidric, astfel încît acest proces a fost abandonat în favoarea altora, care nu au creat dificultăţi cu subprodusii. Acum trebuie revizuit. Într-un mod similar, izoprenul poate fi obţinut din izopentan sau din izopentene, cloroprenul poate fi obţinut din butan sau *n*-butene, iar stirenul poate fi obţinut din etan şi benzen prin clorură de etil şi etilbenzen. Clorurarea în fază gazoasă a etilbenzenului dă, în principal, 1-cloro-1-feniletan, care este în particular uşor de dehidroclorurat.

De curînd, întrebuinţarea sitelor moleculare a produs *n*-alcani puri de la 6 la 20 atomi de carbon, fiind mult mai accesibil astăzi, decît înainte. Se prevede faptul că chimia acestor produşi va constitui subiectul unor studii intense în anii ce urmează. Una dintre reacţiile posibile este monoclorurarea, urmată de dehidroclorurare, care dă normal alchene pure a căror duble legături au o poziţie întîmplătoare. Aceşti compuşi sînt extraşi din reacţiile monoolefinelor, care s-au dovedit a fi foarte productive în homologi inferiori. Acidul clorhidric poate fi, desigur, reciclat pentru oxidare. În mod similar, se poate produce ciclohexene din ciclohexan cu o selectivitate superioară.

Producerea 1,2-diclorpropan, un subprodus atît al proceselor clorhidrin, cît şi electrolitic pentru obţinerea oxidului de propilenă, a depăşit necesităţile pieţii, o mare cantitate fiind pur şi simplu arsă pentru a scăpa de ea şi a recupera HCl, sub formă de soluţie. Este convenabil ca întreaga cantitate să fie întrebuinţată la cloroliză: $C_3H_6Cl_2 + 6\ Cl_2 \rightarrow CCl_4 + C_2Cl_4 +$

+ 6 HCl. Raportul de tetraclorură de carbon față de perclorura de etilen poate fi modificat conform cerințelor pieții prin reciclarea hidrocarburii nedorite, întrebuințînd reacția reversibilă: $2CCl_4 \rightleftarrows C_2Cl_4 + 2\ Cl_2$. Hexaclorbenzenul care se formează și el în reacție este ușor hidrolizat la pentaclorfenol, utilizat pentru impregnarea lemnului pentru conservare.

Parafina clorurată, naftalina clorurată, bifenilii clorurați, polietilenele clorurate și 1, 1, 1-tricloroetanul vor deveni mult mai ieftine în comparație cu produșii de concurență. Economia clorurării va fi îmbunătățită considerabil, ceea ce va duce la promovarea întrebuințării produșilor clorurați în concurența pieții. De exemplu, un material foarte mult întrebuințat pentru containerele de alimente este sticla, care din păcate este fragilă. De curînd, sticle pentru diferite întrebuințări, au fost înlocuite cu un copolimer foarte rezistent al propilenei și al clorurii de vinil. Scăzînd prețul de cost al clorurii de vinil, se va ușura simțitor întrebuințarea acestui material, pentru conducte, băi, hambare, pentru case și altele.

Procesul va ușura, de asemenea, clorurarea altor substanțe care nu au putut intra în competiție, nefiind economice. De exemplu, clorurarea diferiților cărbuni bituminoși, urmată de un tratament scurt cu aburi, dă un produs excelent de cărbune activ cu randament foarte mare. Procedeul nu a fost niciodată economic pînă astăzi, dar trebuie reconsiderat clorul, care, în final, trece în acid clorhidric în acest proces și poate fi reciclat.

În rezumat, procedeul Kel este un nou proces, accesibil pentru prima dată, care poate îmbunătăți din punct de vedere economic producerea compușilor clorurați și poate produce clorul ca un coprodus al industriei carbonatului de sodiu. Acest procedeu poate pune capăt problemei dezechilibrului balanței clor-hidroxid de sodiu și reechilibrează producția sodei caustice față de cererea pieței. Chimiștii și inginerii chimiști care vor să utilizeze clorul îl vor putea obține în condiții economice prin utilizarea procedeului Kel-clor în viitoarele lor instalații de cercetări, de dezvoltare și de extindere.

BREVETE

Brevet nr. 52 031

Înregistrat: 22.02.1968
Publicat: 03.02.1970

C.I.: 12 g, 1/01
12 a, 5

Titular: **Uzina de superfosfați și acid sulfuric, Năvodari — Constanța**

C.I.B.: C 05 b; B 01 j.
C.Z.U.: 631.812

Autori: ing. Nicolae Popovici
ing. Liviu Adrian
ing. Margareta Stoica

Titlul: **Agregat pentru răcirea îngrășămintelor granulate în strat fluidizat**

Invenția se referă la un agregat pentru răcirea în strat fluidizat a îngrășămintelor granulate, cu aer atmosferic, eventual răcit în prealabil, operație necesară în procesele de granulare a îngrășămintelor chimice în vederea evitării tendinței de aglomerare sau de recristalizare a acestora.

Agregatele cunoscute pentru răcirea granulelor de îngrășăminte în strat fluidizat sînt constituite dintr-o cameră metalică, de formă paralelipipedică, la a cărei parte inferioară, se insuflă aerul necesar fluidizării stratului de granule.

Aceste agregate prezintă ca dezavantaje: posibilități reduse de reglare a parametrilor de funcționare, lipsa unei flexibilități satisfăcătoare în exploatare și necesitatea unor dimensiuni mari pe orizontală a acestor agregate.

Invenția prezentată înlătură aceste dezavantaje prin aceea că, în scopul asigurării unei flexibilități mari a procesului, conform cu necesitățile corespunzătoare diverselor sortimente de îngrășăminte, realizează răcirea îngrășămintelor granulate în strat fluidizat, multiplu, prin fracționarea suprafeței de fluidizare — răcire pe mai multe niveluri suprapuse, într-un agregat construit în două variante.

Avantajele agregatului, conform invenției, sunt următoarele:

— suprafața necesară pentru răcirea granulelor este redusă la minimum;

— flexibilitate mare în exploatare;

— reglare ușoară a condițiilor diferite de lucru;

— micșorarea instalației auxiliare de desprăfuire, desprăfuirea fiind necesară numai pentru purificarea aerului aspirat din stratul fluidizat superior.

Brevet nr. 52 032

Înregistrat: 22.II.1968
Publicat: 16.II.1970

Cl.: 12 g, 2/02
C.I.B.: B 01 j
C.Z.U.: 66 025

Titular: **Institutul de proiectări pentru industria chimică anorganică și a îngrășămintelor „IPRAN" — București**

Autori: ing. Nicolae Popovici

Titlul: **Aparat pentru alimentarea sau evacuarea etanșă de materiale aderente sau friabile**

Invenția se referă la un aparat pentru alimentarea sau evacuarea de materiale aderente sau friabile în diverse aparate sau agregate de prelucrare, în condițiile asigurării unei etanșeități satisfăcătoare, determinate de regimul de depresiune sau presiune a agregatului de alimentat.

În scopul evitării lipirii materialului de alimentat și a asigurării unei etanșeități satisfăcătoare, aparatul este alcătuit dintr-o placă circulară fixă, cu gol interior pentru răcire, prevăzută lateral cu o deschidere prin care se descarcă materialul de pe placă. Central, este prevăzut cu un orificiu prin care trece capătul inferior al unui ax vertical acționat în mișcare de rotație printr-un dispozitiv mecanic, axul avînd deasupra plăcii trei teci dispuse în poziție radială și echidistante la 120°. În aceste teci se montează trei palete, fixate de ax, cu partea superioară prin cîte un bolț și un sistem de clichet.

Placa și paletele sînt montate în interiorul unei carcase prevăzută cu un ștuț de evacuare sub deschiderea de pe placă, iar la partea opusă, deasupra plăcii, cu un ștuț de alimentare cu material.

Avantajele aparatului, potrivit invenției, sînt următoarele:

— asigură alimentarea cu materiale aderente, lipicioase, cît și evacuarea unor materiale granulate, fără a le sfărîma;

— asigură funcționarea, chiar în condiții de temperatură ridicată, necesitînd pentru construirea materialelor obișnuite, datorită sistemului de răcire folosit;

— prezintă o soluție constructivă simplă, robustă, care asigură funcționarea de durată, fără a necesita separarea corpurilor străine, dure, de masa de material.

✧ ✧ ✧ SCURTE COMUNICĂRI ✧ ✧ ✧

Gabriela Nicolau şi C. Greff:

Metodă de determinare a purităţii aducţilor tioureei

Pentru identificarea şi stabilirea purităţii compuşilor de incluziune se utilizează pe scară largă o serie de metode care urmăresc determinarea raportului dintre componenţii compusului de incluziune respectiv.

În nota de faţă se prezintă o metodă de identificare a aducţilor tioureei prin spectroscopie în infraroşu.

Spectrele I.R. ale aducţilor tioureei au fost cercetate de o serie de autori [2,3] care au constatat deplasări ale unor benzi de absorbţie la aducţii tioureei faţă de tioureea pură. S-a stabilit că aceste deplasări se datoresc trecerii tioureei din sistemul tetragonal de cristalizare, caracteristic tioureei pure, în sistemul hexagonal, caracteristic aducţilor tioureei. În figura 1 sînt prezentate spectrele I.R. ale tioureei pure (I) şi ale tioureei sub formă de aduct (II).

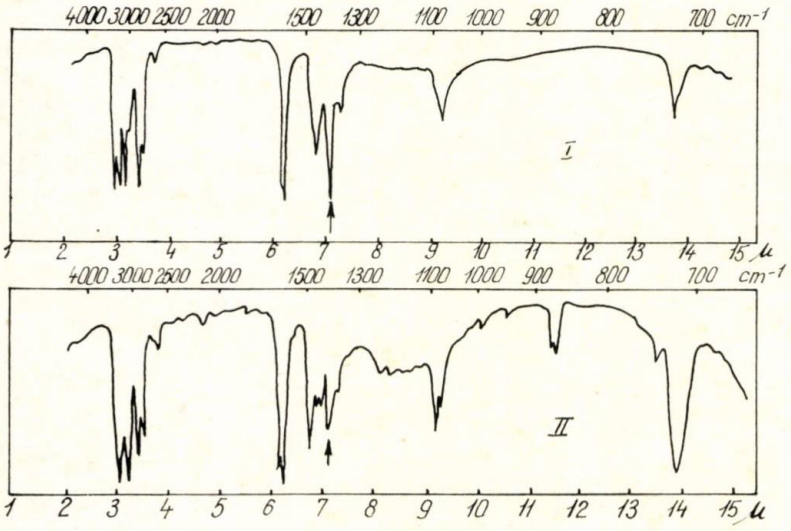


Fig. 1.

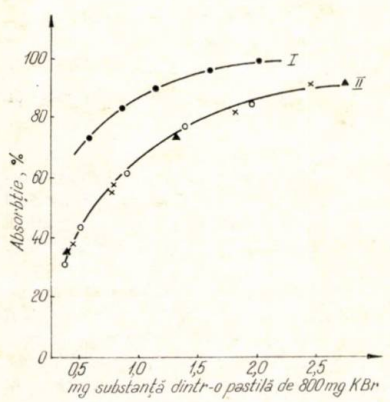


Fig. 2.

Din cercetarea acestor spectre şi a altora asemănătoare se observă că există unele benzi caracteristice care se regăsesc identice, atît la tioureea pură, cît şi la tioureea sub formă de aduct, ca, de exemplu, la banda de vibraţie C-S de la 1 413 cm^{-1}.

De aceea s-a ales ca etalon pentru determinările efectuate de autori, această bandă, urmărindu-se variaţia absorbţiei la 1 413 cm^{-1} în funcţie de cantitatea de tiouree cu care s-a lucrat. Rezultatele sînt redate în figura 1. S-au determinat apoi absorbţiile la aceeaşi lungime de undă (1 413 cm^{-1}), pentru o serie de aducţi ai tioureei cu diferite substanţe, ca: decalina, metilen-bis-ciclohexanona sau iod-ciclohexanul. Rezultatele obţinute cu diferiţii aducţi se înscriu pe o singură curbă (fig. 2, II), de alură asemănătoare cu cea obţinută pentru tioureea pură, dar corespunzînd, după cum era de aşteptat, unei concentraţii mai mici în tiouree.

Aceste rezultate confirmă prezenţa unei cantităţi constante de tiouree în aduct, deci a unui raport (în greutate) constant între componenţi, indiferent de natura componentului inclus. În felul acesta este posibilă identificarea aducţilor tioureei prin determinarea absorbţiei în I.R. la 1 413 cm^{-1} a unei cantităţi cunoscute de aduct şi compararea cu o curbă-etalon.

Pentru a se verifica puritatea aducţilor cu care s-a lucrat, s-a făcut dozarea componenţilor acestora şi prin metodele clasice (dozarea azotului şi a sulfului) sau descompunerea aducţilor şi determinarea gravimetrică a componenţilor [4] (tabela 1).

Tabela 1

DOZAREA COMPONENŢILOR LA ADUCŢII TIOUREEI

Component inclus	Raport tiouree/ component inclus, g	Tiouree, %	N %		S%	
			calculat	găsit	calculat	găsit
Metilen-bis-ciclohexanonă	2,8/1	73,64	23,92	24,2	28,74	29,1
Decalină	3/1	75	25,6	25,85	29,27	30,08
Iod-ciclohexan	2,9/1	74,24	25,24	25,66	28,97	28,20

Rezultatele obţinute confirmă puritatea aducţilor şi concordă cu rezultatele obţinute prin metoda spectroscopică propusă.

1. Schlenk jr. W. În: Meth. der Org. Chem. (Houben-Wey 1) 1958, p. 395.
2. Nishikawa, M. În: Chem. Ind. London, 1963, p. 256.
3. Mecke, R. şi Kutzelnigg, W. În: Z. Anal. Chem. **170**, 1959, p. 114.
4. Nicolau, G. şi Nistor, D. În: Revista de chimie, **19**, (3), 1968, p. 145.

H. Hinirichs*

PROGRESE ÎN DOMENIUL CATALIZATORILOR PENTRU SINTEZA AMONIACULUI**

Eficienţa sintezei amoniacului, proiectată pentru o capacitate dată, depinde de trei factori:

1. Condiţiile de lucru

Se referă la compoziţia gazului de alimentare, la presiunea de lucru şi la eficienţa echipamentului de circulaţie a gazului. În ceea ce priveşte compoziţia gazului, cele mai importante criterii sînt gradul de puritate, adică capacitatea de otrăvire a catalizatorului, şi conţinutul de gaz inert (CH_4, Ar).

2. Tipurile de reactoare folosite pentru amoniac

Atunci cînd volumul unui reactor de amoniac este determinat, eficacitatea acestuia depinde de modul în care este construit în interior. Eficienţa specifică a unui reactor este cu atît mai bună, cu cît aşa-numitul interior este proiectat astfel, încît temperatura de regim a gazului care trece prin catalizator poate fi menţinută cît mai aproape de temperatura optimă de regim a sintezei amoniacului.

Cel mai indicat reactor este cel cu multe niveluri de răcire indirectă între straturile de catalizator.

3. Tipul de catalizator

Proprietăţile catalizatorilor depind de compoziţia catalizatorului, de modul de sinterizare şi de modul de activare. Pornind de la compoziţie, rezistenţa catalizatorului faţă de temperaturi înalte, otrăvirea catalizatorului şi activitatea acestuia, depind de modul de sinterizare şi activare. După cum s-a menţionat, eficienţa sintezei amoniacului pentru o capacitate dată, depinde de trei factori: condiţiile de lucru, tipul de reactor şi de catalizator. Invers, eficacitatea catalizatorului depinde de condiţiile de lucru şi de reactor. Descreşterea activităţii depinde şi de impurităţile existente în gaz. S-a observat că descreşterea activităţii catalizatorului ÖSW, atît în instalaţiile-test, cît şi în cele industriale, este datorită prezenţei în gazul introdus în reactor a unor p.p.m. de oxigen, de circa 1% pe an.

În plus, nu s-a constatat nici o diferenţă dacă oxigenul transportat pe catalizator este sub formă de apă sau de monoxid de carbon.

Modul în care interiorul unui reactor este construit, influenţează temperaturile de lucru în straturile de catalizator. Pentru obţinerea unor rezultate mai exacte în ceea ce priveşte influenţa temperaturilor înalte de lucru (peste 520°C), s-au efectuat teste în instalaţiile noastre test. Unul dintre acestea a fost efectuat astfel: catalizatorul a fost fărîmiţat în granule cu diametrul de 2—3 mm şi apoi a fost introdus în două reactoare-test, prevăzute cu cîte patru tuburi (volumul fiecărui tub fiind de 3,5 cm^3) încălzite electric. După efectuarea reducerii catalizatorului, temperatura catalizatorului din reactorul *1* a fost menţinută la 520°C, iar cea din reactorul *2*, la 570°C. După o săptămînă, temperatura de 570°C a fost coborîtă la cea de 520°C, timp de cîteva ore. S-a măsurat concentraţia amoniacului din gazele rezultate din ambele reactoare. Presiunea de lucru a fost de 300 atm. Din graficul din figura 1, se poate constata că activitatea catalizatorului care a lucrat la temperatura de 570°C timp de doi ani a scăzut cu mult mai mult de 40%, comparativ

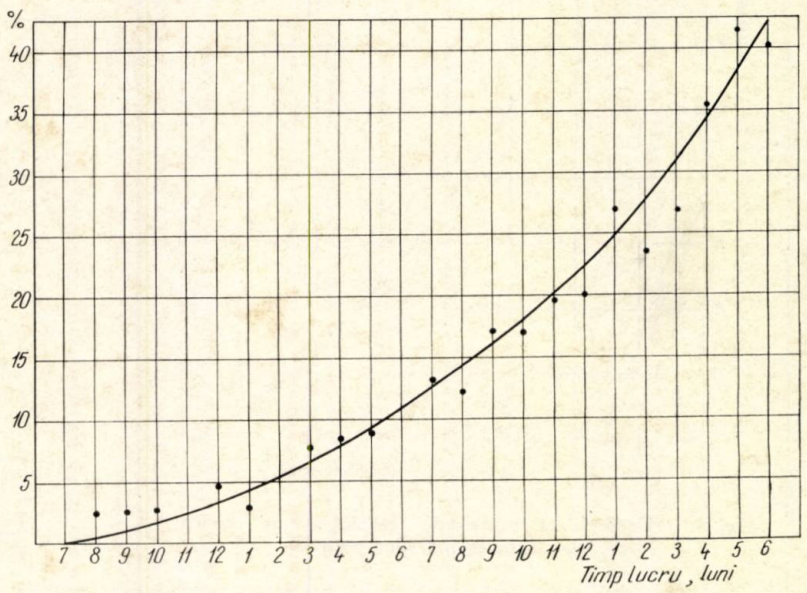


Fig. 1. — Scăderea activităţii unui catalizator care lucrează la 570°C în comparaţie cu un catalizator care lucrează la 520°C.

* Firma Ö.S.W. — Lintz (Austria).

** Comunicare prezentată la cel de al 39-lea Congres de chimie industrială, 7—11 sept. 1970, Bucureşti.

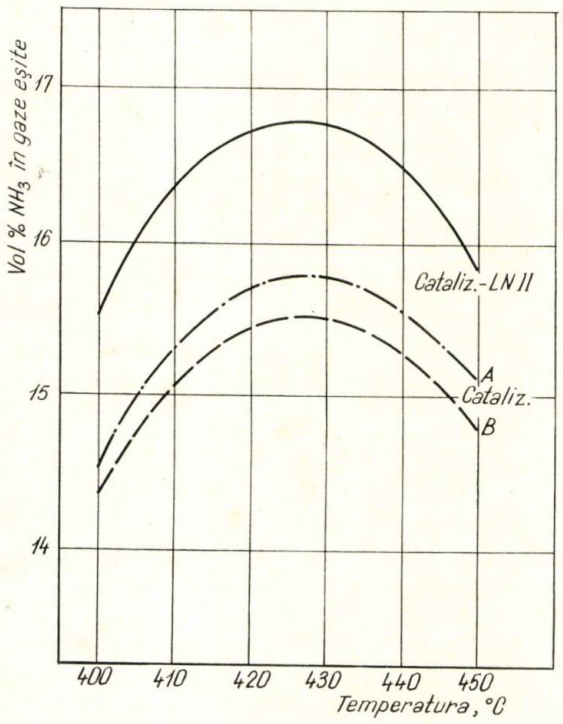


Fig. 2. — Vol % NH_3 în funcţie de temperatură.

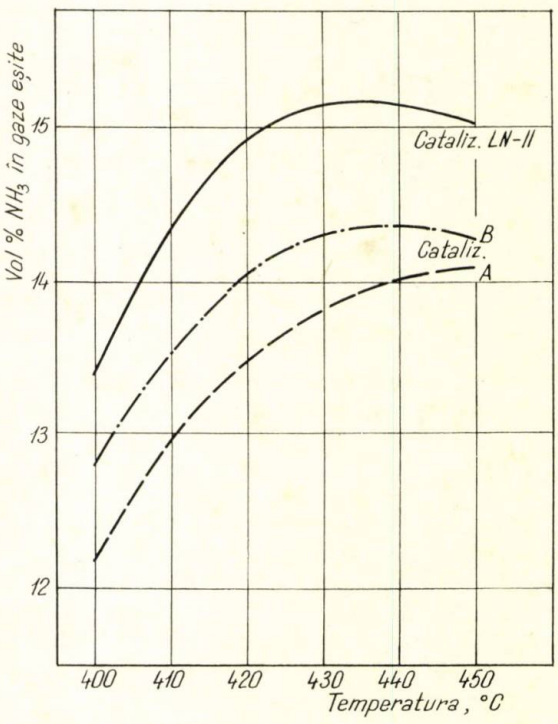


Fig. 3. — Vol % NH_3 în funcţie de temperatură (determinare după menţinerea temperaturii 650°C, 5 ore la presiune atmosferică).

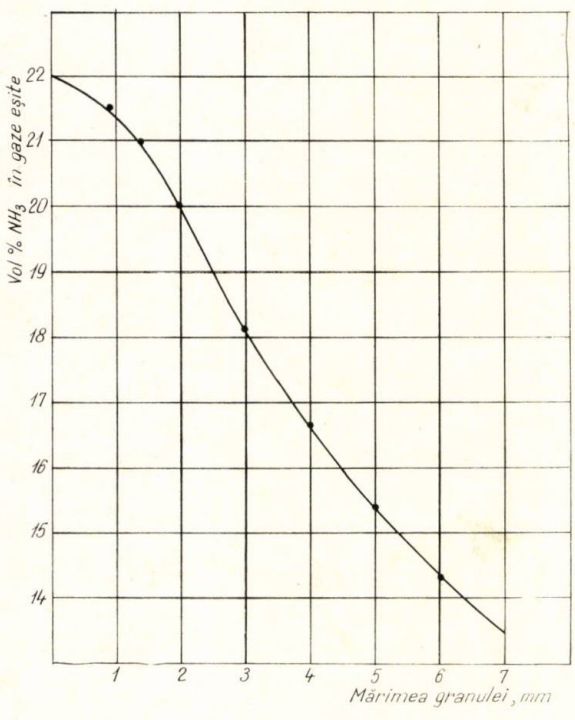


Fig. 4. — Dependenţa activităţii catalizatorului pentru NH_3 în funcţie de mărimea granulei.

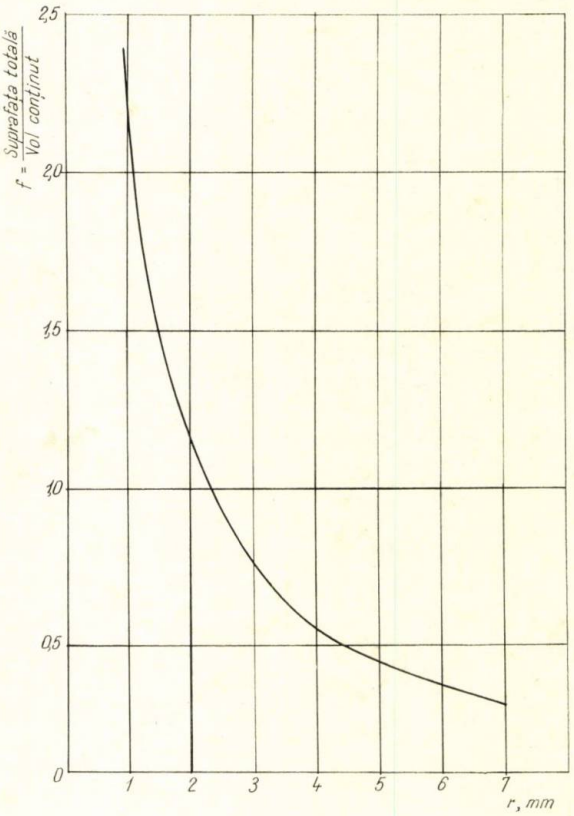


Fig. 5. — Suprafaţa totală a granulelor în funcţie de rază.

cu cel care a lucrat la temperatura de 520°C. În urma acestor rezultate, se poate deduce că acesta ar fi relativ activ, pierzîndu-şi repede activitatea la temperaturi înalte, în comparaţie cu ceilalţi catalizatori pentru sinteza amoniacului.

Eficacitatea formării amoniacului într-un reactor de amoniac depinde foarte mult de dimensiunea granulei catalizatorului, lucru, de altfel, cunoscut, (în 1939 E. W. T h i e l e publică în Ind. Eng. Chem. relaţiile dintre activitatea catalizatorului şi mărimea particulei).

Chiar o investigare superficială a fiecărei granule de catalizator pentru sinteza amoniacului, prezentată, de obicei, în forme geometrice, se înfăţişează ca ceva foarte complicat, granulele neavînd pori mari. Abia după activarea definitivă, granulele de catalizator prezintă o structură poroasă. Acest lucru se datoreşte îndepărtării oxigenului din structura Fe_3O_4 cauzată de prezenţa hidrogenului în timpul reducerii, astfel încît catalizatorul are o suprafaţă interioară de 12—15 m^2/g. În domeniul reactoarelor de amoniac care operează la viteze volumare foarte mari (de 10 000—35 000), se subînţelege că, practic, toată formarea amoniacului are loc pe suprafaţa exterioară, respectiv pe un strat foarte fin al granulei de catalizator. În aceste condiţii, proporţiile de amoniac obţinute per unitatea de timp vor creşte o dată cu creşterea suprafeţei exterioare a unei cantităţi date de catalizator.

S-au studiat din gazele rezultate din reactorul-test, dependenţa concentraţiei amoniacului %, în funcţie de mărimea granulei de catalizator, menţinînd constante celelalte condiţii.

Condiţiile-test au fost următoarele:

— cantitatea de catalizator	30 cm^3;
— cantitatea de gaz	1 000 l/h;
— temperatura	450°C;
— presiunea	300 atm;
— volumul % NH_3 în gazul introdus	2,0;
— volumul % inert în gazul introdus	5,6.

În figura 4 diagrama orizontală, „mm mărime granulă", nu specifică dacă este vorba de sfere sau de cuburi avînd diametrul de 6 mm. Graficul poate fi interpretat astfel: granulele de catalizator au trecut printr-o sită cu ochiuri de 6 mm, fiind reţinute într-una cu ochiuri de 5 mm. În acest caz, valoarea de 5,5 mm este cea reprezentată. Este clar că media actuală a granulei este mai mică de 5,5 mm deoarece catalizatorul sfărîmat prezintă forme geometrice neregulate.

Pentru simplificare, se consideră că media diametrului acestor forme neregulate este numai jumătate din lungime.

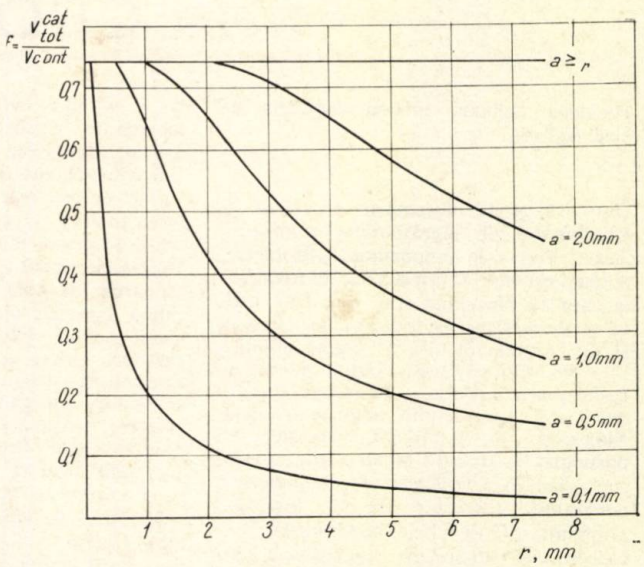


Fig. 6. — Volumul catalitic efectiv în funcţie de raza granulelor de pe diferite straturi catalitic efective.

Figura 5 arată creşterea suprafeţei granulelor o dată cu descreşterea diametrelor lor. Se poate înţelege, deci, că echilibrul de formare a amoniacului poate fi atins întrebuinţînd catalizatori cu astfel de diametre mici.

Din figura 6 reiese că calculul curbelor a fost efectuat pe baza faptului că granulele au straturi catalitice eficiente de diferite grosimi, prin grosime catalitică eficientă înţelegîndu-se volumul în care se formează mai mult de 90% amoniac. Atribuind straturi eficient catalitice o grosime de 2 mm, nu se poate aştepta ca volumul stratului activ să mai crească, dacă diametrul bilei descreşte sub 2 mm. De asemenea, nu se va mai aştepta o creştere a activităţii unui catalizator sferic prin reducerea sferei. Sferele cu o grosime catalitică eficientă de 0,5 mm, vor avea diametrul de 0,5 aşa-numitul randament activ.

Dacă se studiază figura 4, se observă o scădere clară a curbei pentru dimensiunea de 0,5.

Presupunînd că dimensiunea reală a granulei este de 0,25, se va conchide că grosimea stratului „catalitic activ" este de 0,2—0,3 mm. Aceasta duce la concluzia că limita de sfărîmare se poate obţine întrebuinţînd o sită de 1 mm, deoarece nu are rost micşorarea mai departe a granulei.

Definirea mai exactă a acestei limite este importantă deoarece ea este un factor esenţial pentru proiectarea unor reactoare cît mai eficiente.

● ● ●

CRONICĂ

Probleme actuale privind industria de acid fosforic

Între 11 şi 12 decembrie s-a ţinut la Combinatul de îngrăşăminte chimice — Turnu Măgurele simpozionul „Probleme, actuale privind industria acidului fosforic" la care au participat specialişti din institutele de cercetare şi de proiectare, precum şi din uzinele de profil: Uzina chimică — Valea Călugărească, Uzina de superfosfat şi acid sulfuric — Năvodari, Combinatul de îngrăşăminte chimice — Turnu Măgurele. Au prezentat referate, au participat la discuţii şi au vizitat uzina, specialişti în problemele de combatere a coroziunii, specialişti de la Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" — catedra de tehnologie anorganică, din „Romchim, Chimimport, Centrul de Documentare a industriei chimice şi petroliere. Simpozionul a fost organizat de Comisia de chimie anorganică a CNIT, în colaborare cu Ministerul Industriei Chimice şi a avut ca scop, analizarea unor aspecte ale fabricării acidului fosforic, a îngrăşămintelor cu fosfor şi a sărurilor cu utilizare mare, pe baza experienţei căpătate de specialiştii de la Turnu Măgurele în decursul celor 2 ani de funcţionare a instalaţiilor existente şi de proiectanţii care proiectează noile instalaţii pentru celelalte uzine cu acelaşi profil.

În cuvîntul de deschidere dr. ing. Samuel, I., a menţionat faptul că acest simpozion tratează pentru prima dată tema „Acid fosforic", iar alegerea uzinei de la Turnu Măgurele s-a făcut avîndu-se în vedere experienţa vastă a specialiştilor din această uzină, unde existenţa unor instalaţii mari, a unor utilaje de înaltă productivitate facilitează un bun şi preţios schimb de experienţă între specialişti.

Din partea M. I. Ch. ing. A. Constantinescu, a subliniat faptul că etapa în care se ţine simpozionul se integrează în ansamblul preocupărilor pentru pregătirea cincinalului 1971—1975, în care sînt prevăzute sarcini importante pentru industria chimică, în general, şi în mod deosebit pentru sectorul de îngrăşăminte chimice.

În continuare s-au analizat sarcinile ce revin cercetătorilor din institutele şi din uzinele de specialitate, precum şi sarcinile proiectanţilor şi ale uzinelor beneficiare de investiţii din această perioadă, cu scopul de a elimina deficienţele constatate în instalaţiile existente în exploatare la Turnu Măgurele, de a alege cele mai potrivite scheme tehnologice, de a utiliza utilaje de cea mai mare productivitate şi de a realiza o valorificare complexă a materiei prime folosită.

Referatele ţinute au fost apreciate pentru valoarea lor aplicativă, menţionînd totodată aspectele critice şi cuprinzînd concluzii ferme, logice şi demonstrate în practică asupra celor mai bune sisteme.

Specialiştii din cadrul Institutului de proiectări anorganice au prezentat două referate: Instalaţia de 55 000—60 000 t P_2O_5/an acid fosforic realizată în ţară pe baza licenţei U.C.B. Saint Gobain şi Realizări şi tendinţe în dezvoltarea tehnologiei de obţinere a acidului fosforic de extracţie.

În cadrul simpozionului specialiştii de la Uzina Valea Călugărească au prezentat, de asemenea, referatul: Situaţia actuală şi de perspectivă în producerea sărurilor de fosfor.

Referatele au deschis discuţii largi între specialiştii din cadrul uzinelor participante, iar schimbul de păreri şi demonstraţiile din timpul vizitei au dat posibilitatea să se tragă concluzii asupra liniei ce trebuie urmată în viitor în dezvoltarea acestui sector.

Pe baza referatelor se poate afirma că vizita în uzină s-a transformat într-un colocviu tehnico-ştiinţific de nivel ridicat. Specialiştii din cadrul uzinelor beneficiare de investiţii în perspectivă au adus în discuţii, pe lîngă probleme de principii şi de bază în proiectarea noilor instalaţii, şi unele probleme privind soluţii adoptate în proiectele pe care le vor executa şi care au deschis pentru viitor discuţii între specialişti.

Deosebit de important a fost referatul prezentat de specialiştii de la C.I.C. — Turnu Măgurele „Observaţii privind funcţionarea instalaţiei noi de acid fosforic" intrate în funcţiune.

Referatul I.S.C. — Chimimport, „Aprovizionarea în perspectivă cu fosfaţi de diferite provenienţe", a deschis largi discuţii, legate de calitatea materiilor prime importate, în funcţie de preţul de achiziţie, de concentraţie în P_2O_5 şi de posibilităţile conjuncturale de aprovizionare. În completare specialiştii de la C.I.C. — Turnu Măgurele a prezentat o situaţie a evoluţiei parametrilor tehnico-economici şi performanţele instalaţiilor, în funcţie de diversele materii prime, trăgînd concluzii asupra unor fosforite care dau indicatori economici nefavorabili, de unde necesitatea eliminării acestora din competiţii.

Specialiştii de la fabrica „Anticorosivul" au expus referatul „Materiale şi procedee indigene de protecţie anticorosivă în industria acidului fosforic" din care s-a desprins posibilitatea eliminării în multe puncte a efectului corosiv al soluţiilor nocive din instalaţii prin utilizarea materialelor indigene şi prin aplicarea procedeelor puse la punct şi verificate în practică la Turnu Măgurele.

În încheierea simpozionului s-a discutat şi s-a întocmit un program de recomandări din care reiese:

— Linia ce trebuie urmată în fabricarea acidului fosforic ca urmare a experienţei căpătate de specialişti cu ocazia intrării în fabricare a liniei de acid fosforic de la Turnu Măgurele.

— Necesitatea lărgirii schimbului de experienţă dintre specialiştii din cadrul uzinelor Turnu Măgurele, Valea Călugărească şi U.S.A.S. — Năvodari cu specialişti din cadrul institutelor de cercetare şi de proiectare, precum şi a organizării unui sistem de informare reciprocă, în scopul cunoaşterii ultimelor descoperiri ale tehnicii şi ale ştiinţei pe plan mondial.

— Necesitatea analizării şi a întocmirii în comun a planurilor de cercetare pentru acid fosforic şi pentru diverse săruri, ca şi pentru problemele de coroziune.

— Necesitatea construirii, în cadrul uneia dintre uzinele de specialitate, a unui pilot în care să se experimenteze tehnologia diverselor materii prime, prin interpretarea în comun a rezultatelor.

În cadrul viitoarelor simpozioane, pe această temă care se vor ţine anual este necesar să se fixeze tematici legate de cele mai acute probleme din industria acidului fosforic şi a sărurilor.

Trebuie menţionat faptul că reuşita simpozionului s-a datorat bunei pregătiri a materialelor, interesului deosebit acordat acestei manifestări de către conducerile uzinelor şi de către specialişti, precum şi sprijinul preţios al organelor locale judeţene, care prin participare şi prin indicaţii au precizat linii importante de urmat în viitor.

Pentru 1971 participanţii la simpozion au considerat indicat ca simpozionul să aibe loc la Năvodari, după intrarea în funcţiune a noii linii de acid fosforic, pe baza unei tematici care a fost aprobată în şedinţă.

△ △ △

K. H. Hoffmann *

DIRECȚII NOI DE DEZVOLTARE ÎN PRELUCRAREA PIRITELOR**

Prețul actual al sulfului este de circa 99 DM/t (fob Rotterdam), ceea ce reprezintă numai 69% din prețul său de acum 5 ani.

Dinamica prețului sulfului în ultimii 10 ani este ilustrată de figura 1.

În aceeași perioadă, consumul de sulf a urcat de la 9,35 mil. t/an, în 1960, la 16,43 mil. t/an, în 1969. Prin urmare, deși consumul de sulf a crescut simțitor, s-a produs o reducere drastică a prețului său. Acest fapt a fost și este consecința unei măriri importante a producției de sulf atît direct din minereu, cît și prin epurarea țițeiului și a gazului metan. Este, deci, mai mult decît probabil că nici această situație, nici prețul sulfului nu vor suferi schimbări în viitorul apropiat.

De aceea piritele, care ocupă al doilea loc printre materiile prime sulfuroase, vor trebui să se adapteze acestei situații.

În anul 1969, 31,8% din producția mondială totală de acid sulfuric, evaluată la 87,5 mil. t/an, s-a obținut din pirite, iar 48,8%, din sulf. Restul de 19,4% a fost obținut în mod preponderent din prelucrarea minereurilor neferoase.

Față de această situație a prețului, utilizarea piritelor în viitor nu poate fi rentabilă decît dacă, în afară de sulful pe care îl conțin, se va putea valorifica și fierul din cenușile rezultate la prăjire. De aici decurge necesitatea de a satisface următoarele condiții:

1) unități de producție mari pentru prăjirea și producerea acidului sulfuric;

2) îndepărtarea arsenului, în măsura în care este prezent, încă din timpul prăjirii;

3) separarea și recuperarea metalelor neferoase și prețioase conținute, în cenușa de pirită.

În cele ce urmează se vor examina posibilitățile tehnice și tehnologice de îndeplinire a acestor condiții, pentru o valorificare economică a piritelor în viitor.

1. Producerea acidului sulfuric din pirite în unități mari

1.1. *Prăjirea*

Deși cuptoarele de prăjire clasice cu etaje au fost ameliorate și perfecționate considerabil în ultimii ani, capacitatea lor la nivelul actual al tehnicii este limitată la circa 100—125 t/zi pirită și în viitor, nici chiar în forma lor modernă de construcție, prevăzută cu cazan de recuperare, nu vor mai fi utilizate pentru prăjire decît în cazuri speciale (fig. 2).

La cuptoarele rotative, capacitatea este limitată în prezent la 250 t/zi pirită (fig. 3).

Utilizarea procedeului în pat fluidizat, permite atingerea unor capacități mai mari pe unitate de producție.

În tabela 4 se prezintă o comparație între cele trei procedee de prăjire menționate, respectiv între utilajele utilizate, din punctul de vedere al performanțelor lor specifice.

Pentru a avea o imagine completă trebuie să se menționeze și construcțiile la care s-a combinat procedeul cu etaje și cel cu pat fluidizat.

Deoarece procedeul cu pat fluidizat a început să fie utilizat cu precădere la prăjirea minereurilor sulfuroase, respectiv a concentratelor, în cele ce urmează va fi analizat mai detaliat.

Randamentul specific ridicat al acestei tehnologii permite construirea de instalații și de echipamente de mare capacitate.

O serie de instalații de prăjire cu pat fluidizat cu capacități de 600 t/zi pirită se află deja în funcțiune și corespund nivelului actual al tehnicii, iar în prezent se proiectează instalații cu capacități de pînă la circa 1 000 t/zi pirită.

Figura 4 prezintă schema unei instalații de prăjire cu pat fluidizat.

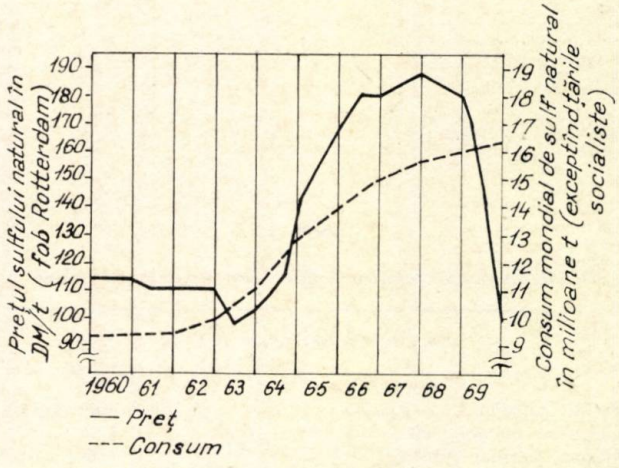


Fig. 1. Preț și consum mondial de sulf natural:
a — Prețul sulfului natural în DM/tone (tob Rotterdam);
b — Consum mondial de sulf natural în milioane tone (exceptînd țările socialiste).

* Societatea Lurgi Gesellschaft für Chemie und Hütten wesen — Frankfurt/Main.

** Comunicare prezentată la cel de-al 39-lea Congres internațional de chimie industrială, București, 7—11 septembrie, 1970.

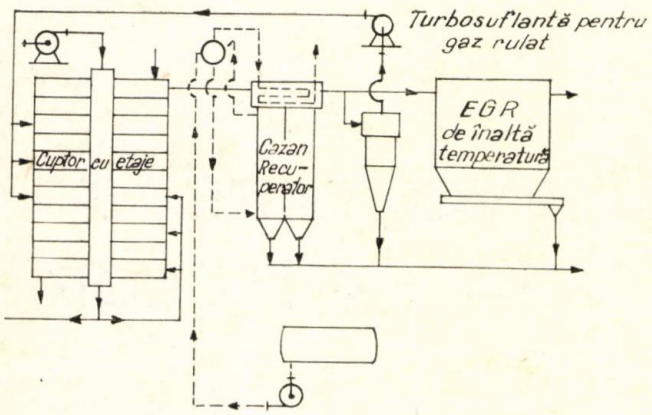


Fig. 2. Cuptor cu etaje:

a — turbosuflantă pentru gaz rulat; *b* — EGR de înaltă temperatură; *c* — cuptor cu etaje; *d* — cazan recuperator.

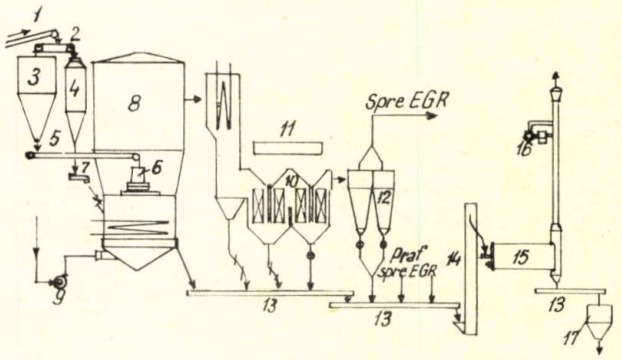


Fig. 4. Schema unei instalaţii de prăjire cu pat fluidizat:

a — spre EGR; *b*—praf spre EGR.

1 — transportor cu bandă; *2* — transportor cu bandă (reversibil); *3* — buncăr de alimentare cu pirită; *4* — buncăr de sulf; *5* — transportor cu bandă; *6* — buncăr rotativ; *7* — alimentator elicoidal de sulf; *8* — cuptoare cu pat fluidizat; *9* — turbosuflantă de aer pentru prăjire; *10* — cazan recuperator; *11* — tambur; *12* — ciclon; *13* — transportor orizontal cu racloare; *14* — elevator cu cupe; *15* — tambur de răcire şi umectare; *16* — spălător turbionar; *17* — buncăr pentru reziduuri de la prăjire.

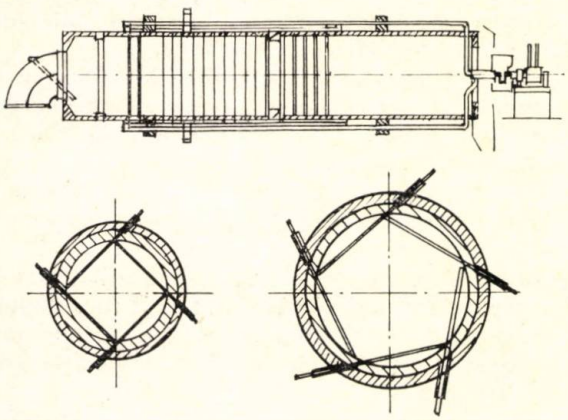


Fig. 3. Cuptor tubular rotativ Lurgi cu sistem registru de răcire cu tiraj.

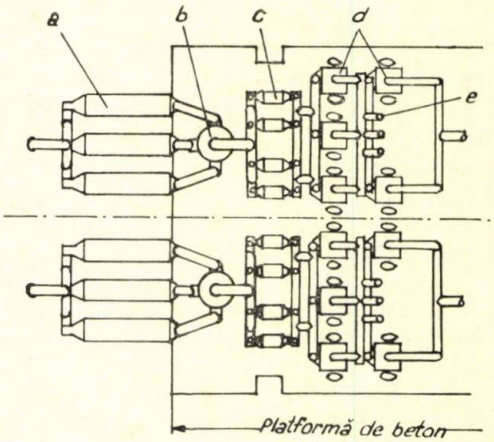


Fig. 5. Metodă de construcţie clasică (exp. BASF). 490 t/zi Mh:

a — EGR de înaltă temperatură; *b* — turn de spălat; *c* — răcitor de gaze orizontal; *d* — filtre umede; *e* — răcitor radial; *f* — platformă de beton.

Tabela 1

Productivitatea specifică a diferitelor metode de prăjire

Kg sulf prăjit în 24 ore	
Pe m² suprafaţă de prăjire	pe m³ volum cuptor
Cuptoare cu etaje 80	120
Cuptor tubular rotativ 100 [1])	130
Cuptor cu pat fluidizat 9 600	2 300

[1]) Raportat la suprafaţa interioară a căptuşelii.

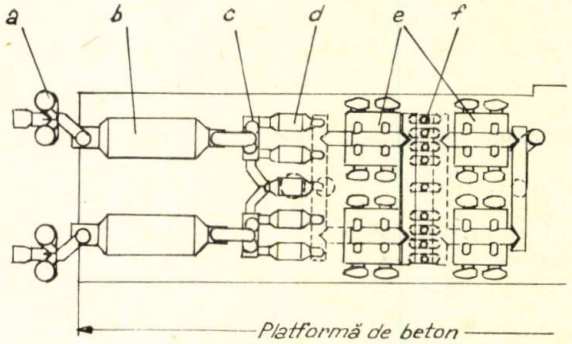


Fig. 6. Metodă de construcţie nouă (exp. Sachleben) linia 1 şi 2 840 t/zi Mh:

a — ciclon; *b* — EGR de înaltă temperatură; *c* — spălător tip Venturi; *d* — răcitor de gaze orizontal; *e* — filtre umede; *f* — răcitor radial; *g* — platformă de beton.

1.2. *Purificarea gazelor*

O dată cu creşterea capacităţii instalaţiilor de prăjire s-au mărit şi instalaţiile şi aparatele de purificare, de răcire şi de spălare a gazelor. Figurile 5, 6 şi 7 ilustrează această dezvoltare.

1.3. *Acidul sulfuric*

În domeniul instalaţiilor de acid sulfuric propriuzise, nu s-a produs numai o mărire continuă a echipamentelor şi a instalaţiilor, a căror capacitate a depăşit în momentul de faţă 1 000 t/zi pentru gazele de SO_2 din instalaţiile funcţionînd pe bază de pirită, şi 2 000 t/zi, la instalaţiile bazate pe arderea sulfului, ci s-au adus şi perfecţionări importante. În acest sens trebuie menţionată în primul rînd introducerea „catalizei duble" sau, mai corect poate, a „absorbţiei duble".

Figura 8 prezintă o instalaţie de contact de construcţie convenţională. Raportul de conversie SO_2/SO_3 a instalaţiilor de acest tip este de circa 98%.

Fără a mai vorbi de pierderile de sulf rezultate, cantităţile de SO_2 duc la mărirea gradului de nocivitate a atmosferei şi dăunează mediului înconjurător. Numeroase ţări cu populaţie densă sau cu structură agrară de valoare au elaborat deja legi care interzic poluarea aerului în această măsură.

Atunci cînd SO_2 nu poate fi îndepărtat din gazele reziduale pe cale chimică, fie prin producere de sulfat de amoniu, fie — conform unei propuneri brevetate în România — prin producere de fosfaţi de amoniu, această separare poate fi realizată într-o manieră elegantă prin „cataliza dublă" (fig. 9).

Potrivit acestui procedeu, gazul, după ce trece prin mai multe straturi de catalizator din soba de contact, este introdus într-un absorber intermediar şi apoi din nou la ultima treaptă a sobei de contact pentru conversia finală a restului de SO_2. În acest mod se ating rapoarte de conversie de SO_2/SO_3 de peste 95%, iar emisia de SO_2 este redusă la mai puţin de un sfert în comparaţie cu cataliza normală.

În tabela 2 se prezintă o comparaţie între cele două procedee, din punct de vedere al conţinutului de SO_2 şi SO_3 din gazul rezidual.

2. **Dezarsenierea**

Datorită proprietăţilor arsenului care degradează calitatea fierului, industria siderurgică pune condiţia ca cenuşa de pirite să conţină maximum 0,06 As, respectiv mai puţin de 1/1 000 din conţinutul de fier al cenuşii.

Cea mai mare parte a piritelor conţine însă arsen, astfel încît o reducere corespunzătoare a acestuia constituie premisa valorificării cenuşii de pirită.

Datorită atmosferei de gaze oxidante care ia naştere în mod normal în cuptoarele de prăjire, arsenul conţinut în pirite se volatilizează insuficient sau de loc şi rămîne în cea mai mare parte în cenuşă sub formă de compuşi pentavalenţi nevolatili.

Volatilizarea arsenului poate fi efectuată numai într-o atmosferă reducătoare, respectiv neutră, tre-

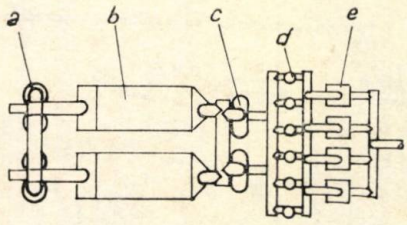


Fig. 7. Metodă de construcţie viitoare (proiect) alternativa B 1000 t/zi MH:
a — ciclon; *b* — EGR de înaltă temperatură; *c* — spălător tip Venturi; *d* — răcitor radial; *e* — filtre cu bare de pulverizare.

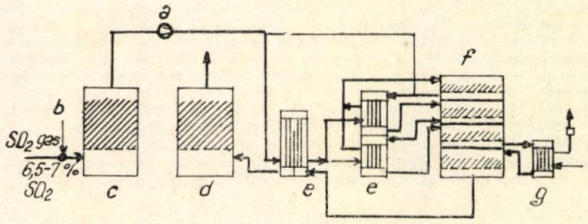


Fig. 8. Instalaţie de contact pe bază de gaze de pirită cataliză normală cu insuflare de 10% grad de conversie 98,0—98,3%:
a — suflantă; *b* — aer; *c* — uscător; *d* — aparat de absorbţie; *e* — schimbător de căldură; *f* — 4 cazane de contact cu grătar; *g* — radiator intermediar.

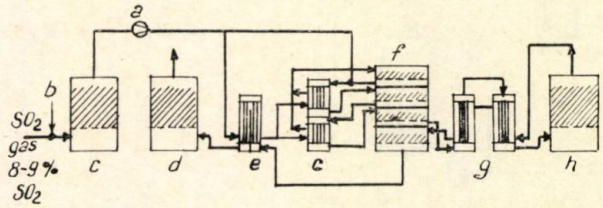


Fig. 9. Instalaţie de contact pe bază de gaze cu 8—9% SO_2 cataliză dublă (schemă clasică Bayer) grad de conversie 99,5—99,7%:
a — suflantă; *b* — aer; *c* — uscător; *d* — absorber final; *e* — schimbător de căldură; *f* — cazane de contact cu grătar; *g* — schimbător de căldură intermediar; *h* — absorber intermediar.

Tabela 2

Comparaţia emisiei SO_2

	% SO_2 în gazul final	g SO_2/Nm^3 gaz final	Absolut la 200 t/zi instalaţie H_2SO_4 în kg SO_2/h
Cataliză normală	0,13—0,16	3,8—4,7	110 (la 3,8g SO_2/Nm^3)
Cataliză dublă	0,066	1,64	28

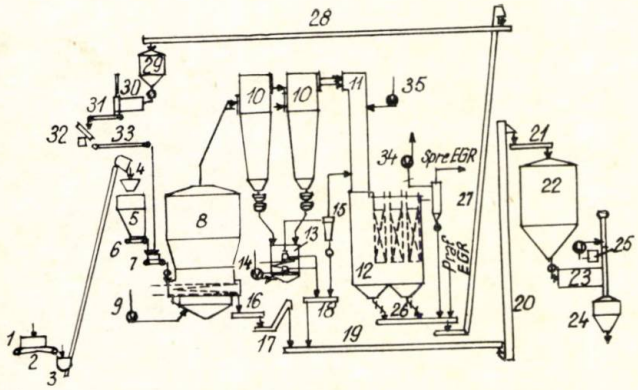


Fig. 10. Schema unei instalații de cuptoare de prăjire cu pat fluidizat (metoda Boliden):

a — praf de la EGR; *1* — buncăr de alimentare; *2* — bandă de tragere; *3* — elevator cu bene; *4* — cărucior de distribuție; *5* — buncăr rezervor; *6* — bandă de tragere; *7* — bandă de dozare; *8* — cuptoare de prăjire cu pat fluidizat; *9* — suflantă de aer pentru prăjire; *10* — ciclon de înaltă temperatură; *11* — cameră de ardere secundară; *12* — cazan recuperator; *13* — radiator turbionar; *14* — suflantă; *15* — ciclon; *16* — transportor orizontal cu racloare; *17* — transportor orizontal cu racoalre; *18* — transportor orizontal cu racolare; *19* — transportor orizontal cu racolare; *20* — elevator cu cupe; *21* — transportor orizontal cu racloare; *22* — buncăr pentru reziduuri de la prăjire; *23* — tambur de răcire și umectare; *24* — buncăr pentru reziduuri umede; *25* — spălător turbionar; *26, 27* și *28* — transportor orizontal cu racloare; *29* — buncăr pentru reziduuri cu conținut de arsen; *30* — tambur de răcire și umectare; *31* — transportor cu bandă de cauciuc; *32* — disc de peletizare; *33* — transportor cu bandă din cauciuc; *34* — suflantă pentru evacuarea gazelor arse; *35* — suflantă pentru aerul de ardere.

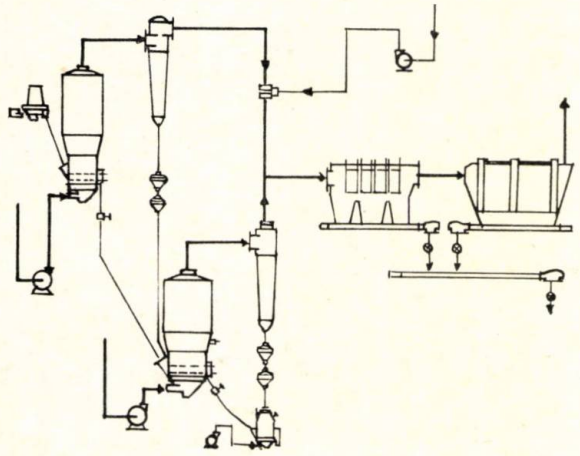


Fig. 11. Prăjire cu pat fluidizat în două trepte — BASF (schemă nouă).

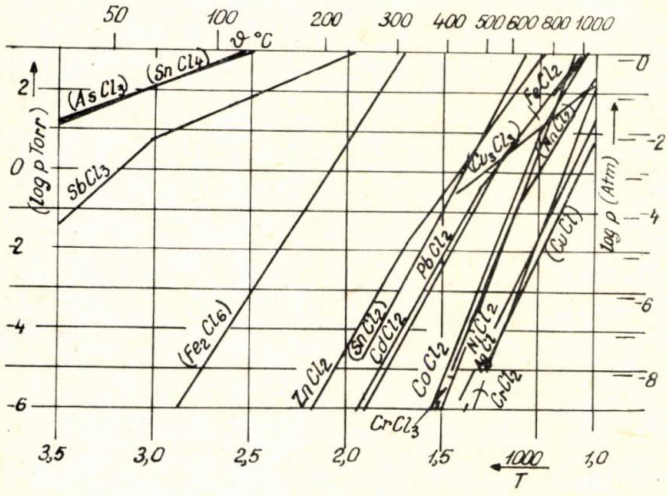


Fig. 12. Presiunea de vapori a clorurilor metalice.

cînd prin compușii săi trivalenți. În acest sens există două propuneri care s-au verificat deja la scară industrială, și anume:

2.1. *Procedeul Boliden*

Procedeul dezvoltat de Boliden se bazează pe prăjirea piritelor în așa fel, încît fierul să fie convertit în Fe_3O_4 (în loc de Fe_2O_3), iar faza gazoasă să nu mai conțină nici un exces de oxigen. Gazele de prăjire sînt desprăfuite în cicloane de mare capacitate, direct la ieșirea lor din cuptorul de prăjire. Cenușa care părăsește cuptorul și ciclonul este săracă în arsen și poate fi prelucrată direct în siderurgie, în măsura în care nu conține metale neferoase.

Un avantaj care merită o mențiune specială constă în faptul că procedeul Boliden permite ca la șarja de pirite să se adauge și cenușă cu conținut de arsen, provenită de la haldele existente, realizînd simultan și dezarsenierea acestei cenuși.

Instalațiile de prăjire care au fost construite pînă acum după această tehnologie au o capacitate de pînă la 500 t/zi pirită pe cuptor, ceea ce corespunde la circa 700—750 t/zi monohidrat.

2.2. *Procedeul BASF*

Alcătuirea unei instalații care funcționează după procedeul BASF (fig. 11) corespunde împărțirii procesului de prăjire în două trepte: în prima treaptă are loc o prăjire parțială cu volatilizarea simultană a arsenului, iar prăjirea finală (respectiv obținerea de Fe_2O_3) se efectuează exclusiv în treapta a doua.

O serie de instalații industriale care funcționează după acest procedeu se află în exploatare. În prezent se pune în funcțiune o instalație cu o capacitate de 450 t/zi pirită.

Rezumînd, se poate deci constata că dezarsenierea piritelor cu conținut de arsen prin utilizarea unor procedee de prăjire adecvate în unități mari corespunde nivelului actual al tehnicii.

În cazul în care trebuie totuși să se valorifice cenușile cu conținut de arsen provenite din instalațiile de prăjire „normale" sau de la haldele existente, dezarsenierea se va efectua într-un proces separat.

3. Separarea metalelor neferoase și prețioase

Metalele neferoase și prețioase conținute în cenușă reprezintă, pe de o parte, elemente de valoare, iar, pe de alta, duc la alterarea calității fierului. Din acest motiv industria siderurgică pune condiții severe în ceea ce privește puritatea cenușilor de pirită.

Pentru purificarea acestor cenuși și pentru recuperarea simultană a metalelor neferoase se folosesc, respectiv se studiază, următoarele procedee:

3.1. *Prăjirea clorurantă și leșierea*

Acest procedeu, care se utilizează de decenii (numai Duisburger Kupferhütte prelucrează circa 2,2 mil. t/an cenușă) se bazează pe trecerea metalelor neferoase conținute în cenușă în compuși solubili în apă, prin prăjire în prezența clorurii de sodiu, și în extracția acestora la leșierea care urmează.

Prin leşiere se recuperează metalele neferoase, cu excepţia plumbului, care se află sub formă de sulfat insolubil.

Din motive de economicitate, se utilizează procedeul de percolare fără filtrare separată şi se preferă cenuşile granulate.

Cenuşile purificate sub formă de reziduuri de la leşiere se aglomerează sau se transformă în bulgări prin alte metode, în cadrul unei operaţii separate, înainte de a fi folosite în siderurgie.

3.2. *Volatilizarea clorurantă*

Aici, ca şi la procedeul menţionat, se foloseşte în primul rînd diferenţa de afinitate faţă de clor dintre metalele neferoase, pe de o parte, şi fier, pe de altă parte, în scopul obţinerii de cloruri metalice neferoase. Aceste cloruri pot fi volatilizate la temperaturi relativ joase, după cum se vede din diagrama presiunilor lor de vapori.

Figura 13 ilustrează deosebirea de principiu dintre prăjirea clorurantă şi volatilizarea clorurantă.

Un procedeu de volatilizare clorurantă dezvoltat de firma Kowa Seiko din Japonia utilizează ca agent de clorurare, clorura de calciu.

Din cauza reacţiei clorurii de calciu cu resturile de sulf din cenuşă şi cu hidrogenul din gazele de ardere, precum şi din cauza pierderilor de agent clorurant se preferă utilizarea cenuşilor cu un conţinut de sulf sub 1% şi a gazelor de ardere sărace în hidrogen (de exemplu, gazul de convertizor sau de furnal).

Datorită formării de compuşi nevolatili între calciu şi arsen, nu este posibilă o îndepărtare simultană a arseniului şi a metalelor neferoase. De aceea cu acest procedeu se prelucrează cenuşi sărace în arsen sau fără conţinut de arsen.

Se exploatează deja unităţi cu capacităţi de 300 t/zi cenuşă, care funcţionează după acest procedeu.

Un alt procedeu de clorurare este aşa-numitul procedeu LDK, elaborat prin cooperare de firmele Duisburger Kupferhütte şi Lurgi. Figura 14 prezintă principiul acestui procedeu.

La nevoie, cenuşa este supusă măcinării pînă la fineţea necesară producerii peletelor, apoi este peletizată. Peletele uscate sînt încălzite mai întîi într-un cuptor cu cuvă şi apoi expuse acţiunii clorului gazos. Clorurile metalice volatile evacuate o dată cu gazul sînt separate în afara cuptorului, printr-un procedeu umed, şi precipitate selectiv din soluţia de cloruri, în scopul prelucrării pirometalurgice după metode clasice. Oxizii de fier se prezintă sub formă de pelete solide, adecvate pentru prelucrare în furnale (după o eventuală sitare prealabilă), datorită bunelor lor proprietăţi fizice şi chimice. Spărturile de pelete produse eventual la transport pot fi alimentate la instalaţiile de sinterizare existente în majoritatea uzinelor siderurgice.

Procedeul schiţat a fost pus la punct în ultimii ani pînă în cele mai mici amănunte şi încercat la scară semiindustrială într-o instalaţie-pilot cu o capacitate de 100 t/zi. În momentul de faţă se proiectează o serie de instalaţii cu capacităţi de 500 000 şi de 1 000 000 t cenuşă/an.

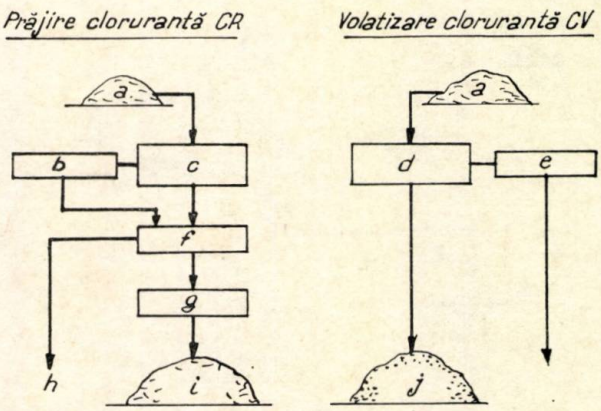


Fig. 13. Principiile prăjirii clorurante şi procesul volatilizării clorurante:

a — minereu; *b* — spălarea gazului; *c* — clorurarea la 500—600°C; *d* — clorurarea la 1 000—1 200°C; *e* — spălarea gazului; *f* — leşiere; *g* — sinterizare; *h* — soluţie clorurată; *i* — aglomerat (arsură); *j* — aglomerat (pelete); *k* — soluţie clorurată.

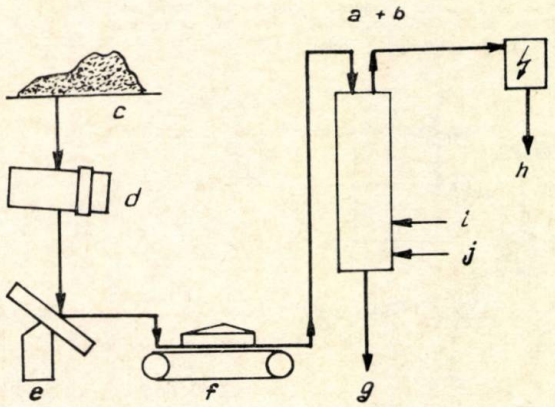


Fig. 14. Decuprarea piritei prăjite prin volatilizare clorurantă (CV):

a — cuptor cu cuvă; *b* — clorurare; *c* — cenuşă; *d* — măcinare; *e* — peletizare; *f* — uscarea peletelor; *g* — pelete arse; *h* — NE-cloruri de metal; *i* — gaz pentru ardere; *j* — clor.

În figura 15 se prezintă schema instalaţiei de 100 t/zi.

Valorile obţinute pentu conţinutul de metale în pelete şi cele prevăzute la proiectarea marilor instalaţii sînt situate între 0,01 şi 0,03%, pentru Cu şi Pb, şi peste 0,1%, la Zn. Rezistenţa peletelor de această calitate este de pînă la 130—150 kg/cm^2.

Consumul specific de clor este de circa 1,5 pînă la 2 ori cantitatea necesară din punct de vedere stoichiometric.

După cum s-a arătat, clorurile volatilizate provenind din cuptorul de clorurare sînt eliminate din gaz prin spălare. Soluţia de cloruri se tratează după metodele cunoscute, de exemplu:

1) filtrarea clorurii de plumb după oxidarea prealabilă cu clor pentru solubilizarea aurului;

2) conversia clorurii de plumb în carbonat de plumb;

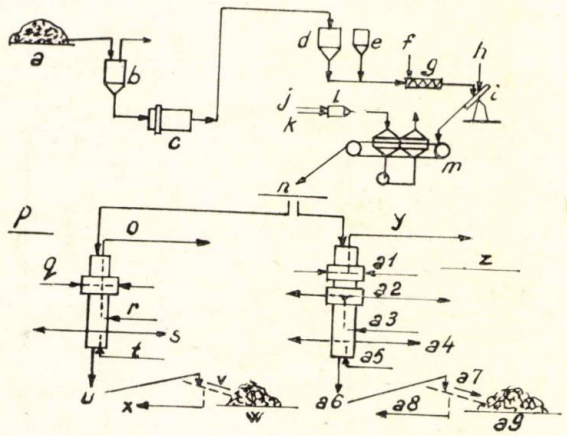


Fig. 15. Principiile patului fluidizat al instalației de clorurare a peletelor 100 t/zi LDK:

a — pirită; *b* — uscător; *c* — moară cu bile; *d* — pastă de calciu; *e* — bentonită; *f* — apă; *g* — Humidifyer; *h* — apă; *i* — disc de peletizare; *j* — combustibil; *k* — aer; *l* — gaz pentru încălzire; *m* — uscător de pelete; *n* — pelete uscate; *o* — clorură spre turn de spălare; *p* — cuptor vechi LDK; *q* — combustibil + aer; *r* — Cl_2 + aer; *s* — răcirea aerului cald; *t* — răcirea aerului; *u* — pelete; *v* — sită; *w* — pelete; *x* — măcinătură fină pentru recuperare; *y* — gaz de evacuare spre separatorul de praf; *z* — cuptor nou LDK; *a1* — combustibil + aer; *a2* — clorură spre turnul de spălare; *a3* — Cl_2 + + aer; *a4* — răcirea aerului cald; *a5* — răcirea aerului; *a6* — pelete; *a7* — sită; *a8* — material fin recirculat; *a9* — pelete.

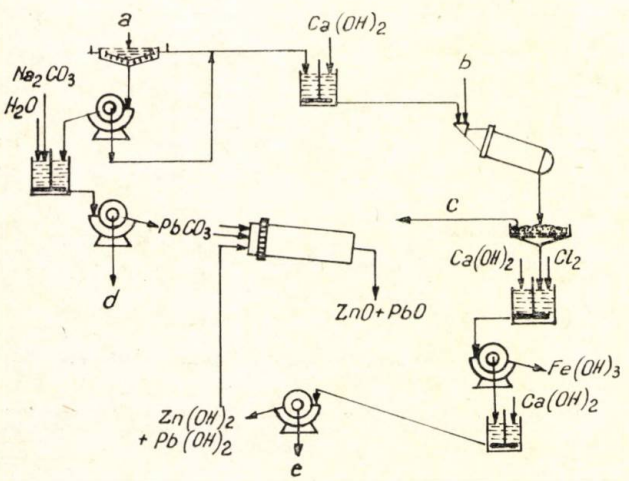


Fig. 16. Flux tehnologic pentru prelucrarea leșiei la procesul LDK:

a — leșie provenită din procesul LDK; *b* — fier vechi; *c* — cupru cimentat + metale nobile; *d* — apă reziduală ; *e* — apă reziduală.

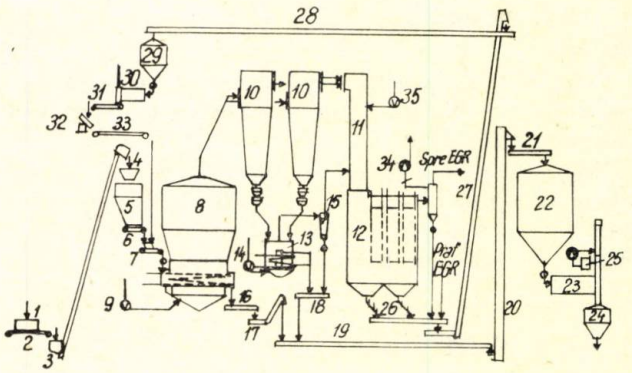


Fig. 17. Schema unei instalații de cuptoare de prăjire cu pat fluidizat (metoda Boliden):

a — praf de la EGR; *1* — buncăr de alimentare; *2* — bandă de tragere; *3* — elevator cu bene; *4* — cărucior de distribuție; *5* — buncăr rezervor; *6* — bandă de tragere; *7* — bandă de dozare; *8* — cuptoare de prăjire cu pat fluidizat; *9* — suflantă de aer pentru prăjire; *10* — ciclon de înaltă temperatură; *11* — cameră de ardere secundară; *12* — cazan recuperator; *13* — radiator turbionar; *14* — suflantă de răcire; *15* — ciclon; *16* — transportor orizontal cu racloare; *17* — transportor orizontal cu racloare; *18* — transportor orizontal cu racloare; *19* — transportor orizontal cu racloare; *20* — elevator cu cupe; *21* — transportor orizontal cu racloare; *22* — buncăr pentru reziduuri de la prăjire; *23* — tambur de răcire și umectare; *24* — buncăr pentru reziduuri umede: *25* — spălător turbionar; *26, 27* și *28* — transportor orizontal cu racloare; *29* — buncăr pentru reziduuri cu conținut de arsen; *30* — tambur de răcire și umectare; *31* — transportor cu bandă de cauciuc; *32* — disc de peletizare; *33* — transportor cu bandă din cauciuc; *34* — suflantă pentru evacuarea gazelor arse; *35* — suflantă pentru aerul de ardere.

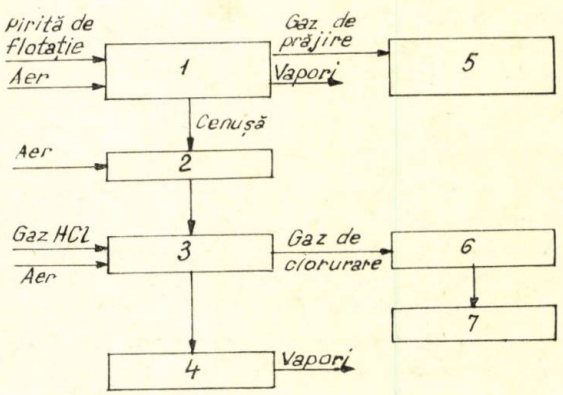


Fig. 18. Schema bloc a unei instalații de clorurare a cenușii procedeul Boliden:

1 — prăjire; *2* — pregătirea cenușii pentru clorurare; *3* — clorurare; *4* — cenuși pentru siderurgie; *5* — acid sulfuric; *6* — condensarea clorurilor de metale neferoase; *7* — separarea produselor de metale neferoase.

3) cementarea cuprului, a aurului și a argintului din filtratul primei trepte;

4) oxidarea, precipitarea și separarea fierului trecut în soluție prin cementare;

5) precipitarea și separarea zincului și a plumbului aflați în soluție sub formă de hidroxizi;

6) calcinarea hidroxidului de zinc și de plumb rezultat din treapta a 5-a împreună cu carbonatul de plumb rezultat din treapta a 2-a.

În acest fel metalele neferoase se obțin în următoarele forme:

1. Cuprul, aurul și argintul sub formă de cupru cementat cu conținut de metale prețioase, care poate fi prelucrat ulterior prin electroliza.

2. Zincul și plumbul sub forma unui clincher (calcinat), bogat în oxizi de zinc și de plumb, care se prelucrează în uzinele de zinc și de plumb, de exemplu în instalațiile IS.

Procedeul cu volatilizare clorurantă este atrăgător, datorită purității produselor sale și obținerii de pelete cu excelente proprietăți reducătoare, care pot fi prelucrați direct în furnale.

O perfecționare a procedeului LDK constă în unificarea dezarsenierii și a clorurării într-un singur cuptor.

Aici, peletele șarjate în partea superioară a cuptorului (în prezent se încearcă o șarjare a peletelor fără uscare prealabilă) străbat mai multe zone separate între ele, în care se efectuează succesiv desarsenierea, clorurarea și răcirea peletelor. În acest fel se creează posibilitatea unei reduceri considerabile a cheltuielilor de investiție și de

exploatare ale procedeului LDK de prelucrare a cenușilor de pirită cu conținut de arsen și de metale neferoase.

3.3. *Clorurarea Boliden*

Figura 18 prezintă procesul Boliden de prăjire dezarseniantă. Aici se obțin cenuși sărace în arsen.

La tratarea piritelor cu conținut de metale neferoase după procedeul de clorurare Boliden, cenușile care sosesc în mod continuu din instalația de prăjire sînt supuse unei clorurări directe. Figura 18 prezintă schema acestui procedeu.

O primă instalație de clorurare Boliden care funcționează după acest principiu elegant a fost construită de curînd prin integrare într-o instalație de prăjire Boliden existentă, de 350 t/zi pirită.

O combinare a celor două procedee permite deci prelucrarea piritelor cu conținut de arsen și de metale neferoase și obținerea de cenuși purificate într-o singură instalație și într-o singură „sursă de căldură". La aceasta se adaugă și posibilitatea de prelucrare a cenușiilor impure de la haldele existente.

Procedeele descrise (Boliden, BASF), care corespund nivelului actual al tehnicii, fac, deci, posibilă o prăjire dezarseniantă a piritelor cu conținut de arsen, cu mențiunea că în prezent, ca o completare a procedeului Boliden, se studiază o clorurare directă, pentru îndepărtarea metalelor neferoase, constituind treapta imediat următoare.

Cenușile de pirită provenind de la prăjirea prin alte procedee și de la haldă, care conțin arsen și metale neferoase, pot fi prelucrate (și acesta este rezultatul celor mai noi încercări efectuate) după procedeul LDK, în cadrul unei singure operații, transformîndu-se în produse utilizabile în siderurgie.

✧ ✧ ✧ CRONICĂ ✧ ✧ ✧

Noutăți în tehnologiile de obținere și utilizare a acidului sulfuric

Intrarea în funcțiune a unor noi și moderne linii de fabricații cu tehnologii moderne a dus la concluzia oportunității organizării unei consfătuiri între specialiști din industria de acid sulfuric, din domeniul de cercetare, proiectare și din învățămîntul superior.

Astfel, în zilele de 16—17 octombrie 1970 a avut loc la U.S.A.S.—Năvodari a IX-a Consfătuire de chimie anorganică, organizată de C.N.I.T., Secția de chimie, în colaborare cu M.I.Ch. și U.S.A.S. — Năvodari. La Uzina de acid sulfuric — Năvodari, specialiștii au avut ocazia să viziteze cele trei linii de acid sulfuric, acestea constituind elementul de bază al problemelor dezbătute în cadrul consfătuirii.

Marcînd dezvoltarea industriei de acid sulfuric din țara noastră după o perioadă de investiții, pentru modernizarea fabricației și mărirea capacității de producție, referatele și dezbaterile au răspuns tematicii consfătuirii „Noutăți în tehnologiile de obținere și utilizare a acidului sulfuric".

În condițiile unei bune organizări a conferinței de către U.S.A.S. — Năvodari, cei 60 de specialiști participanți au ascultat 13 referate de specialitate axate pe direcțiile principale ale fabricației acidului sulfuric.

La deschidere, A. Constantinescu, din partea M.I.Ch., a prezentat istoricul dezvoltării fabricației de acid sulfuric în țara noastră, precum și perspectiva anilor 1971—1975.

Noutăți în tehnologia de fabricare a acidului sulfuric și aplicații în proiectarea și realizarea instalațiilor industriale noi au fost ilustrate de referatele specialiștilor din IPRAN, U.S.A.S. — Năvodari și C.D.I.C.P. În special primele două referate au suscitat o confruntare de înalt nivel tehnico-științific și maturitate inginerească, dovedind capacitatea specialiștilor noștri din proiectare și exploatare, care a dus, în final, la realizarea unor noi soluții tehnologice și constructive aplicate industrial în noile unități.

Comportarea catalizatorilor de vanadiu indigeni în instalațiile industriale și aspecte ale influenței naturii suportului catalizatorului, au constituit tema a două referate comune ale unor colective de la Universitatea Babeș-Bolyai și U.C. — Valea Călugărească. Aceste materiale au demonstrat legătura existentă între cercetarea fundamentală și practica industrială, care a dus la realizarea unui catalizator indigen cu caracteristici similare cu ale catalizatorilor importați.

Lucrări pentru îmbunătățirea funcționării actualelor instalații de acid sulfuric, cu referiri speciale la sobele de cataliză și recuperarea seleniului și arseniului din gazele de ardere, au făcut obiectul a două referate prezentate de specialiști de la U.S.A.S. — Năvodari și I.M.N.R.

Valorificarea gazelor cu SO_2 din instalațiile de ardere ale unităților metalurgiei neferoase, precum și recuperarea SO_2 din gazele reziduale pentru a urmări randamentul de recuperare a SO_2 și a asigura condiții optime de funcționare a instalațiilor au fost dezbătute în trei referate de specialitate, la care și-au dat concursul specialiști din unitățile de acid sulfuric din MMG, din IPRAN și ICECHIM. În același domeniu s-a plasat și referatul specialiștilor din I.M.N.R. care au discutat aspectele procesului de fluidizare la prăjirea concentratelor metalelor neferoase.

Valorificarea cenușilor de pirită a fost dezbătută în referatul prezentat de I.M.N.R., arătîndu-se diferite aspecte tehnico-economice ale acestei probleme și stadiul actual în R. S. România, relevîndu-se importanța deosebită a acestei valorificări pentru economia națională.

Discuțiile pe marginea referatelor prezentate au fost și ele, în unele cazuri, adevărate coreferate la probleme, prezentîndu-se aspecte interesante, referitoare la: exploatarea fabricilor de acid sulfuric, utilajele de mare productivitate, condițiile de mărire a randamentului de recuperare a SO_2, baza de materie primă și preocuparea pentru lărgirea acesteia, pentru asigurarea noilor instalații ce urmează a se realiza, cercetările din domeniul valorificării cenușilor de pirită etc.

Colaborarea dintre specialiștii în fabricația acidului sulfuric s-a dovedit rodnică, prin aceea că s-au realizat unități de mare capacitate, la un nivel tehnic înalt.

Dintre recomandările consfătuirii se relevă următoarele:

1. Ținîndu-se seama de activitatea de pînă acum și de sarcinile ce revin sectorului de acid sulfuric pentru viitor se consideră necesară organizarea în cadrul Comisiei de chimie anorganică din Secția de chimie C.N.I.T. a unei grupe de acid sulfuric cu scopul:

— de a informa specialiștii din sector cu ultimele realizări ale științei și tehnicii mondiale în acest domeniu;

— de a propune și a discuta unele măsuri legate de situații grele apărute în industrii sau cu privire la liniile de urmat în dezvoltarea producției de acid sulfuric din țara noastră;

— de a face propuneri privind valorificarea în condiții economice a unor materii prime cu sulf, precum și subproduselor, realizarea unor soluții tehnice noi, utilaje cu performanțe superioare etc.;

— de a ține o evidență a specialiștilor din industria acidului sulfuric și de a-i mobiliza la informarea în probleme de acid sulfuric, cît și la dezbaterea în discuții tehnice, simpozioane și consfătuiri a unor probleme și aspecte care pot conduce la progresul tehnologiei fabricării acidului sulfuric în țara noastră.

2. Avînd în vedere experiența acumulată în proiectarea, construirea și exploatarea instalațiilor de acid sulfuric la noi în țară, premize esențiale ce justifică exportul unor asemenea instalații, cît și cererile de pe piața externă, se impune fructificarea nivelului la care am ajuns prin valorificarea pe această cale a potențialului tehnic și tehnologic creat.

3. Pentru o mai bună informare a specialiștilor se propune Centrului de documentare al industriei chimice și petroliere să studieze posibilitatea editării periodice a unor caiete selective pe pro-

bleme de acid sulfuric, care să conţină noutăţile la zi din literatura mondială de specialitate.

4. Pentru coordonarea activităţii tehnice şi a eforturilor ce se depun pentru dezvoltarea continuă a tehnologiei acidului sulfuric din ţara noastră se propune conducerii celor două ministere să dea indicaţii unităţilor în subordine de a se informa reciproc, cel puţin o dată trimestrial, asupra mersului uzinelor de acid sulfuric — tehnic şi organizatoric — cît şi în sensul ca problemele de proiectare să fie rezolvate unitar pentru toate fabricile de acid sulfuric.

5. Ţinînd seama de unele aspecte ce au rezultat în dezbaterile consfătuirii, privind dificultăţile ce se întîmpină în realizarea producţiei de acid sulfuric, se propune ca, să se organizeze, în mod unitar, producţia pieselor de schimb, specifice acestei fabricaţii, care să acopere necesarul tuturor fabricilor de acid sulfuric, indiferent de apartenenţa lor.

Probleme actuale în producerea şi utilizarea pesticidelor

În zilele de 17—18 decembrie 1970 a avut loc la Borzeşti simpozionul *„Probleme actuale în producerea şi utilizarea pesticidelor"* organizat de Comisia de chimizare a agriculturii din cadrul Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor şi Grupul industrial petrochimic — Borzeşti.
Au fost prezenţi aproximativ 100 de specialişti din întreprinderi, institute de cercetare şi proiectare aparţinînd Ministerului Industriei Chimice şi Ministerului Agriculturii şi Silviculturii, staţiuni experimentale, Laboratorul central de control sanitar-veterinar al alimentelor şi furajelor.
Referatele şi comunicările prezentate s-au axat pe trei mari probleme:
— Producerea substanţelor pesticide.
— Utilizarea lor în agricultură.
— Aspectul toxicităţii acestor substanţe.
Din prima categorie fac parte lucrările:
— Aspecte actuale în domeniul pesticidelor în R.S.R. — autor A. Velniceru.
— Fabricarea şi aplicarea în R.S.R. a pinetoxului — autori un colectiv compus din I. Crifca D. Ioniţă, A. Ştefănescu, C. Popescu.
— Produse organofosforice autor D. Moisă.
— Tendinţe şi perspective în protecţia chimică a plantelor — autor C. Popa.
Lucrările care s-au referit la utilizarea substanţelor pesticide sînt:
— Sortimentul de pesticide necesare pentru agricultură în R.S.R. — autori T. Baicu, M. Petrescu.
— Erbicide noi pe plan mondial şi perspective pentru R.S.R. — autor N. Sarpe.
— Probleme actuale privind folosirea pesticidelor în combaterea bolilor şi dăunătorilor de cîmp — colectiv Fl. Paulian, M. Tîrcomnicu.
Despre problema reziduurilor acestor substanţe s-a vorbit în următoarele lucrări:
— Aprecieri pe baza reziduurilor în produsele agroalimentare, în urma folosirii pesticidelor în agricultură — colectiv A. Polizu, Ş. Floru.
— Problema reziduurilor de pesticide în alimentele de origină animală — colectiv Gh. Dabija, St. Nemţeanu, Gh. Adamescu.
— Factorii cauzali care au determinat intoxicaţia cu pesticide la animale — autori M. Rîpeanu, E. Crăiniceanu, C. Tănase.
Din lucrări a reieşit importanţa utilizării acestor produse chimice în protecţia plantelor în toate ţările dezvoltate şi în multe ţări în curs de dezvoltare; rolul lor în asigurarea unor recolte optime din punct de vedere cantitativ şi calitativ, în ciuda unor aspecte negative legate de folosirea lor pe scară largă.
Aplicarea pesticidelor contribuie, mai mult ca oricare factor, la mărirea rentabilităţii producţiei agricole, prin reducerea unei importante părţi din pierderile cauzate de dăunători.
Pentru ca protecţia chimică a plantelor să fie cît mai eficace, s-au făcut o serie de propuneri.

1. Întărirea şi coordonarea activităţii de cercetare în domeniul pesticidelor, avîndu-se în vedere: sinteza, condiţionarea, încercări biologice, toxicologia, metode şi aparate de aplicare.

2. Se propune înfiinţarea unei staţiuni de control agrobiologic, pentru a scurta perioada de timp de la cercetarea de laborator la introducerea în producţie, perioadă în care se efectuează experimentări biologice. Experimentarea biologică realizată concomitent cu sinteza şi condiţionarea pesticidelor se face în majoritatea ţărilor.

Această staţiune ar urma să asigure:
— Experimentarea în laborator, seră şi cîmp, a noilor porduse şi a noilor formule de condiţionare, concomitent cu cercetarea de laborator şi pilot.
— Menţinerea legăturii permanente cu beneficiarii — Ministerul Agriculturii şi Silviculturii şi institutele de cercetare ale acestuia.
— Controlul biologic al producţiei de pesticide.

3. Cooperarea internaţională în producţia şi desfacerea de pesticide.
Este necesar exportul şi importul de pesticide pentru a asigura satisfacerea în largă măsură a necesarului intern şi desfacerea surplusului din ţară. Cooperarea ar trebui să aibă ca obiective:
— condiţionarea în ţara noastră a unor substanţe active importante care din diverse motive nu se fabrică în ţară;
— fabricarea unor pesticide pe bază de tehnologie străină;
— exportul pe alte pieţe.

4. Stabilirea şi legiferarea toleranţelor substanţelor pesticide, în produse agroalimentare.
În acest scop, Ministerul Agriculturii şi Silviculturii şi Academia de Ştiinţe Agricole organizează laboratoare pentru determinarea reziduurilor de pesticide.
Pentru a aplica pesticidele cu maximum de eficienţă şi minimum de inconveniente trebuie elaborat cadrul legal care să permită respectarea riguroasă a toleranţelor unor probleme privind:
— clasificarea pesticidelor din punctul de vedere al toxicităţii acute şi cronice;
— norme pentru ambalare, etichetare, transport, depozitare, distrugere ambalaje;
— efectuarea tratamentelor;
— toleranţe şi perioade de aşteptare.

5. Ministerul Agriculturii şi Silviculturii să asigure folosirea raţională a pesticidelor în toate sectoarele prin:
— asigurarea bazei de materiale corespunzătoare;
— instruirea persoanelor care manipulează pesticidele;
— măsuri organizatorice privind aplicarea raţională a pesticidelor în IAS şi CAP.

6. Coordonarea problemei protecţiei chimice a plantelor.
Ar fi util să existe o grupă de lucru, cu reprezentanţi din toate instituţiile, care să elaboreze recomandări referitoare la cercetarea, fabricarea, aplicarea, controlul toxicităţii pesticidelor.
Avînd în vedere importanţa acestui sector, Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor îi revine sarcina să organizeze şi alte manifestări tehnico-ştiinţifice pe această temă.
De asemenea, Conferinţa de chimizare a agriculturii din mai 1971 — Craiova, să cuprindă o secţie referitoare la producerea şi utilizarea pesticidelor.

● ● ●

Oprea, Fl., Ienciu, M. şi Panait, N.

STUDIUL PROPRIETĂŢILOR SOLUŢIILOR DE ALUMINAT OBŢINUTE LA SOLUBILIZAREA SINTERULUI DE NEFELINĂ

Rocile nefelinice se prelucrează în prezent în unele ţări prin metoda alcalină uscată, obţinîndu-se în final Al_2O_3 comparabilă din punct de vedere calitativ cu cea extrasă din bauxite. Fazele importante ale acestei tehnologii sînt: sinterizarea, leşierea sinterului, desilicierea şi descompunerea. În majoritatea acestor faze apar, ca produs intermediar, soluţiile de aluminaţi de sodiu.

Studiul proprietăţilor acestor soluţii obţinute la prelucrarea bauxitelor prin procedeul Bayer, a fost efectuat de mai multă vreme, remarcîndu-se în mod special corelaţia acestor proprietăţi cu factorii tehnologici optimi ai fazelor din proces [1].

În legătură însă cu studiul proprietăţilor soluţiilor de aluminat obţinute la prelucrarea sienitelor-nefelinice, în literatura de specialitate sînt puţine date.

Numeroase cercetări asupra structurii şi naturii acestor soluţii nu au dat rezultate univoce. Acest fapt este determinat în mare măsură de complexitatea comportării soluţiilor de aluminat de sodiu asupra cărora acţionează diverşi factori: temperatura, concentraţia, modulul caustic, durata păstrării lor etc.

Transformările şi fenomenele care se produc în soluţii în cele mai multe cercetări şi studii sînt explicate pe baza a trei teorii: teoria coloidală, teoria mixtă şi teoria ionică, care consideră soluţia de aluminat de sodiu drept o soluţie ionică în care hidroxidul de aluminiu se găseşte sub formă de aluminat de sodiu. Hidroxidul de aluminiu coloidal poate fi de asemenea prezent în soluţie, dar în cantitate neînsemnată şi fără a influenţa procesele fizico-chimice.

Condiţii de lucru

În cadrul lucrării de faţă au fost determinate următoarele proprietăţi fizice: densitatea, viscozitatea şi tensiunea superficială ale unor soluţii de aluminat obţinute la leşierea unor sintere nefelinice, realizate în condiţii optime de lucru. Metodele utilizate în acest scop sînt, în general, asemănătoare celor folosite de diverşi cercetători pentru studiul soluţiilor rezultate în tehnologia Bayer. Astfel, densitatea a fost măsurată cu ajutorul unui picnometru tip Oswald, de 25 ml capacitate, prevăzut cu dop rodat şi cu termometru. Valorile densităţii fiind raportate la apă distilată, pentru efectuarea unor determinări la diverse temperaturi s-a folosit o baie termostatică, unde precizia menţinerii temperaturii constante a fost de $\pm 0{,}8 - 1$ °C.

Pentru calculul numeric s-au utilizat următoarele relaţii:

$$d = d_1\left(1 - \frac{\lambda}{\delta}\right) + \lambda \qquad (1)$$

şi:

$$d_1 = \frac{P - p}{Q - p}\,\delta, \qquad (2)$$

în care:

d este densitatea soluţiei de aluminat la temperatura dorită, g/cm³;
d_1 — densitatea aparentă a soluţiei de aluminat, g/cm³;
λ — densitatea aerului la temperatura de lucru, g/cm³;
δ — densitatea apei distilate la aceeaşi temperatură, g/cm³;
p — masa picnometrului, g;
P — masa picnometrului cu soluţia de determinat, g;
Q — masa picnometrului cu apă distilată, g.

Viscozitatea soluţiilor s-a măsurat cu un viscozimetru de tip Oswald, prin determinarea timpului necesar pentru ca soluţia să treacă printr-un tub capilar. Întrucît aceste viscozimetre au dimensiuni variabile, măsurătorile s-au făcut numai cu aparatele prin care soluţiile treceau în intervalul de 3 pînă la 6 min. Viscozimetrul s-a etalonat cu apă distilată, iar determinările la diferite temperaturi s-au efectuat într-o baie termostatată, unde temperatura a fost măsurată cu un termometru cu un grad de precizie de $\pm$ 0,1°C, valoarea viscozităţii calculîndu-se cu ajutorul relaţiei:

$$\eta_{sol.} = \frac{t}{t_0} \cdot \frac{d}{d_0} \cdot \eta_0 \text{ [cP]}, \qquad (3)$$

în care:

t_0 şi d_0 reprezintă timpul de scurgere şi densitatea apei;
t şi d — timpul de scurgere şi, respectiv, densitatea soluţiei de aluminat la aceeaşi temperatură;
η_0 — viscozitatea absolută (sau coeficientul de viscozitate) al apei, cP.

De asemenea, cu ajutorul unui aparat de laborator care funcţiona prin metoda ruperii circulare s-a determinat tensiunea superficială la suprafaţa de separare soluţie-aer. În principiu, măsurătorile se bazau pe compensarea tensiunii superficiale a soluţiei, de forţa elastică a unui fir metalic, înregistrările

făcîndu-se pe un cerc gradat cu 360 de unități. Prin această metodă, tensiunea superficială s-a calculat cu ajutorul relației:

$$\sigma = N \frac{m\ g}{2\ n\ L}\ [\text{dyne/cm}], \qquad (4)$$

în care:

N reprezintă numărul de diviziuni determinate în cazul utilizării unei soluții de aluminat de o anumită concentrație și la o anumită temperatură;

$\frac{mg}{n}$ — factor de amplificare dat de etalonarea prealabilă a aparatului;

$2\ L$ — lungimea cercului de contact a unui inel cu suprafața soluției de aluminat, cm.

Rezultatele experimentale și interpretarea lor

Pe baza măsurătorilor efectuate prin metodele descrise s-au obținut o serie de valori care sînt prezentate în tabelele 1 și 2 și în diagramele din figurile 1—6.

Cercetările experimentale au fost efectuate pe un număr mare de soluții, alegîndu-se însă trei soluții reprezentative de aluminat, la care s-a constatat că în procesul de leșiere a sinterului se obțin cele mai bune randamente de extragere a AL_2O_3.

Tabela 1

COMPOZIȚIA SOLUȚIILOR INIȚIALE UTILIZATE LA LEȘIEREA UNUI SINTER OBȚINUT ÎN CONDIȚII OPTIME DE SINTERIZARE

Nr. crt.	Compoziția soluțiilor inițiale, g/l				Condiții optime de obținere a sinterului solubilizat
	Al_2O_3	Na_2O_k	Na_2O_c	α_k	
1	20,6	34,75	14,45	2,76	$t_{sinterizare}$ = 1 250°C
2	30,68	44,10	14,32	2,36	durata sinterizării = 0,5 h
3	40,7	52,26	15,46	2,11	timpul necesar răcirii la 850°C = 15 min

Tabela 2

COMPOZIȚIA SOLUȚIILOR FINALE REZULTATE LA LEȘIEREA UNUI SINTER OBȚINUT ÎN CONDIȚII OPTIME DE SINTERIZARE

Nr. crt.	Randament de extragere a Al_2O_3 la solubilizare	Compoziția soluțiilor finale, g/l			
		Al_2O_3	Na_2O_k	Na_2O_c	α_k
1	89,5	52,5	52,9	13,1	1,66
2	88,3	62,4	60,1	17,9	1,58
3	86,6	73,2	71	19	1,60

Observație:

În ambele tabele compoziția soluțiilor inițiale este identică cu cea a soluțiilor cu care s-a lucrat; în schimb compoziția soluțiilor finale obținute este foarte apropiată de cele adevărate, deoarece aceste soluții finale au fost pregătite sintetic.

Conform datelor din figura 1, densitatea soluțiilor de aluminat de sodiu crește liniar cu concentrația în Al_2O_3. Ritmul de creștere este același pentru concentrații de NaOH constante, indiferent de temperatură. Ca urmare, variația densității soluțiilor depinde de raportul $\frac{D}{Al_2O_3}$, în care D este diferența dintre greutatea specifică a soluției de aluminat de sodiu și a soluției de sodă caustică, iar Al_2O_3 reprezintă concentrația procentuală a aluminei în soluție [1, 5].

Astfel, la soluția 1, raportul $\frac{D}{Al_2O_3}$ are valoarea de 0,00097 (g/cm³) (g/l), la soluția 2 de 0,000094, iar la soluția 3, respectiv de 0,00092 (g/cm³) (g/l), pentru toate temperaturile la care s-au efectuat experimentările.

Cunoscînd deci densitatea soluției de aluminat la temperatura obișnuită (în cadrul cercetării de față fiind de 26°C), se poate determina densitatea la alte temperaturi, utilizînd următoarea relație dedusă din experimentările efectuate:

$$d_t = d_{26} - (t - 26)\,\alpha,$$

unde:

$\alpha = 0{,}000428$, pentru $26°C < t < 40°C$;

$\alpha = 0{,}00038$, pentru $40°C < t < 60°C$;

$\alpha = 0{,}00034$, pentru $60°C < t < 80°C$.

Ca o verificare a relației obținute, s-a aplicat în cazul studiat, ecuația dată de M. Zaharova [2]:

$$d = d_0 + KC, \qquad (5)$$

în care:

d este densitatea soluției de cercetat;

d_0 — densitatea soluției de NaOH, cu conținut egal de Na_2O;

C — concentrația în Al_2O_3 a soluției, moli/l;

K — coeficientul care determină tangenta unghiului dreptei cu axa concentrației și reprezintă modificarea densității corespunzătoare pentru 1 g mol de substanță dizolvată pentru soluția de aluminat cu modul alcalin ridicat. Se constată că relația se verifică în întregime și la soluțiile rezultate în fluxul tehnologic de prelucrare a sienitelor nefelinice.

În figura 2 este redată influența temperaturii asupra densității, confirmînd faptul că o dată cu creșterea temperaturii, densitatea se micșorează [3], iar o dată cu creșterea concentrației soluției de aluminat de sodiu, deci prin mărirea conținutului procentul de Al_2O_3 și Na_2O, densitatea se mărește.

În figurile 3 și 4 sînt redate variațiile logaritmului viscozității soluțiilor de aluminat studiate în funcție de concentrație și, respectiv, de temperatură. Din figura 3 reiese că indiferent de temperatura la care s-au efectuat măsurătorile, viscozitatea absolută a soluției este în funcție de concentrația în Al_2O_3 și Na_2O și prezintă valori direct proporționale cu concentrația avînd o dependență liniară. Logaritmul viscozității în funcție de temperatura de lucru (fig. 4) este exprimat prin curbe. În acest caz, absența unei

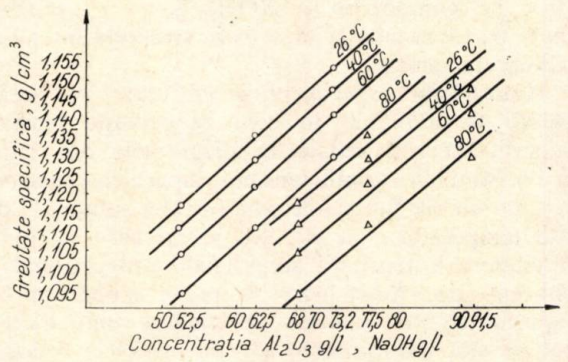


Fig. 1. Densitatea soluțiilor, în funcție de concentrația în Na_2O și Al_2O_3 (g/l).

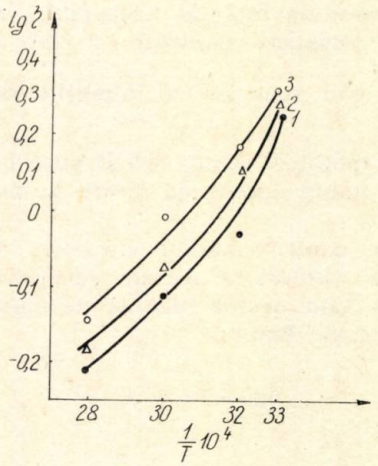


Fig. 4. Variația logaritmului viscozității soluțiilor, în funcție de temperatură.

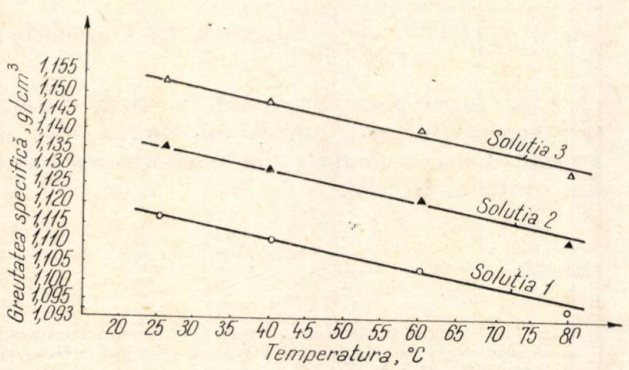


Fig. 2. Influența temperaturii asupra densității soluțiilor de aluminat.

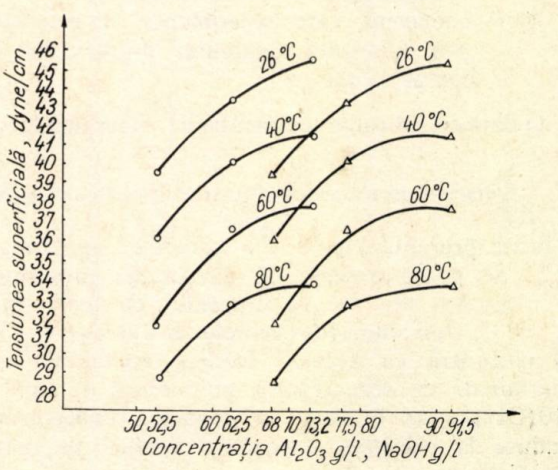


Fig. 5. Influența concentrației soluțiilor asupra tensiunii superficiale.

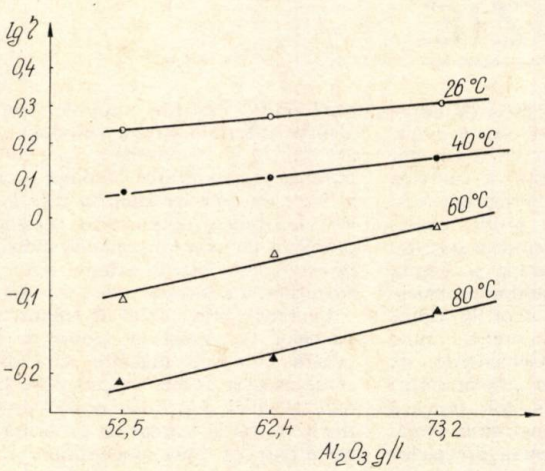


Fig. 3. Variația logaritmului viscozității soluțiilor de aluminat, în funcție de concentrație.

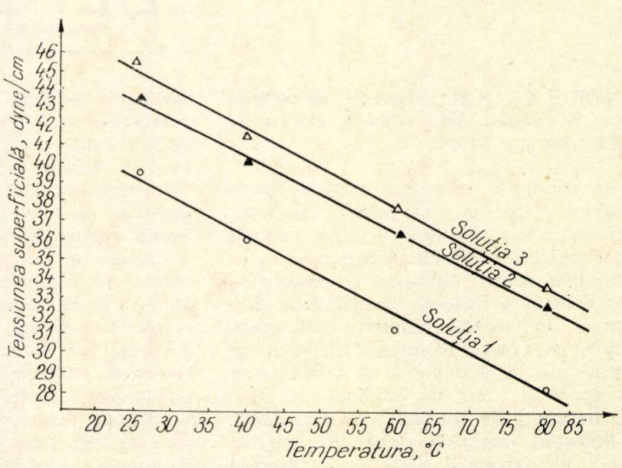


Fig. 6. Dependența tensiunii superficiale față de temperatură.

dependențe liniare arată că variația viscozității soluțiilor cercetate față de temperatură nu poate corespunde ecuației cunoscute, a lui Andrade: $\eta = A\, e^{\frac{B}{R}}$, sau ecuației lui Frenkel-Eyring: $\eta = A\, e^{\frac{E}{RT}}$, aplicabile pentru lichide pure, neasociate, sau pentru soluții apoase de săruri de concentrații diferite.

În cazul experimentărilor efectuate, rezultatele obținute au verificat în măsură suficientă ecuația propusă de Sato pentru soluțiile de aluminat din fluxul tehnologic Bayer:

$$\lg \frac{\eta}{\eta_0} = Kx \qquad (6)$$

sau:

$$\eta = \eta_0\, e^{Kx},$$

în care:

η este viscozitatea soluțiilor de aluminat ;
η_0 — viscozitatea soluțiilor de sodă caustică;
x — concentrația în alumină, mol/l;
K — coeficient, care experimental se determină prin tangenta unghiului dreptei cu axa temperaturii.

O dată cu ridicarea temperaturii (diagrama $\lg \eta - -\frac{1}{T}$) viscozitatea acestor soluții se micșorează aproape brusc, prezentînd la 80 °C o scădere de aproximativ 66%. Se poate observa că micșorarea pronunțată a viscozității are loc în domeniul de temperaturi 26—60°C. Unii autori (de exemplu, Kuzneţov, I. A.) [4] consideră că această scădere accentuată este determinată de dezagregarea polimerilor de tipul $m\,\mathrm{A10(OH)_2^-}$, iar o dată cu creșterea concentrației conduce la ridicarea viscozității soluției pe seama măririi polimerilor:

$$m\ \mathrm{A10(OH)_2^-} = [\mathrm{A10(OH)_2^-}]_m.$$

Trebuie subliniat, faptul că existența polimerilor de compoziția $[\mathrm{A10(OH)_2^-}]_m$ nu a fost confirmată de experiență și ca urmare structura lor nu este cunoscută precis.

Cercetările experimentale efectuate pe aceleași soluții de aluminat în ceea ce privește tensiunea superficială sînt redate în diagramele din figurile 5 și 6. Studiind variația tensiunii superficiale (măsurată față de aer) în funcție de concentrația soluției la diferite temperaturi, au rezultat valori care au indicat o creștere a tensiunii superficiale proporțională cu concentrația. Acest lucru se poate explica pe baza faptului că la interfața soluție-gaz unii ioni din soluție sînt tensioinactivi, ducînd astfel la o creștere a tensiunii superficiale o dată cu prezența lor în soluțiile de aluminat [3].

Dependența tensiunii superficiale de temperatură (fig. 6) este prezentată ca avînd o variație liniară, fapt ilustrat și de datele indicate în literatură însă pentru lichide neasociate:

$$\sigma_t = \sigma_0\, a\, (T_{cr} - \Delta - T) \quad \text{(legea lui Eötvös)}$$

$$\sigma_t = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_{cr}}\right)\left(\frac{11}{9}\right) \quad \text{(ecuația lui Gugenheim).}$$

Acest lucru poate fi explicat pe baza dilatării substanțelor (soluției), urmată de slăbirea forței de atracție dintre moleculele din interiorul soluției și din stratul superficial.

Bibliografie

1. Takuo Ikkatai și Noburu Okada. Viscozitatea și concentrația de echilibru la soluțiile de aluminat de sodiu. Extractive Metallurgy of Aluminium **1**, 1968, p. 159—173.
2. Zaharova, M. V., Ponomarev, V. D. Viscozitatea soluțiilor de aluminat de sodiu cu modul alcalin ridicat. În: Trudî Instituta metallurghia i obagașc, An. Kazah. C.C.C.R., **23**, 1967, p. 50—57.
3. Kerlof, G. A. și Bender, P. În: J. American Chem. Soc., **63**, 1951, p. 1 085.
4. Kuzneţov, S. I. Proprietățile soluțiilor de aluminați. În: Trudî Y.P.I., **58**, 1957, p. 36—50.
5. Baron, N. M., Baranova, T. A. ș.a. Densitatea soluțiilor de aluminat de sodiu între 25 și 90°C. În: J. Prikladnoi Himii, **28**, nr. 1 1965, p. 185—188.

RECENZIE

ANDREI GLUCK: **Elemente de optimizare în chimie. Ed. tehnică, București, 1971, 368 p., 20 lei.**

În condițiile existenței unei industrii chimice moderne, de mare capacitate, dezvoltată în anii puterii populare, științele matematice au devenit instrumente indispensabile pentru folosirea cu maximum de eficiență a forțelor de producție dezvoltate în această ramură industrială. Sub acest aspect, lucrarea « Elemente de optimizare în chimie» de A Glück, care va apare în acest an, suplinește un gol în literatura de specialitate românească.

Folosind metodele statisticii matematice și ale cercetării operaționale, autorul arcurge în opt capitole, practic, toate domeniile de activitate, la nivel de întreprindere și oferă prin lucrarea sa, un sprijin prețios pentru ridicarea la un nivel mai înalt a muncii de concepție a cadrelor tehnice și economice din întreprinderi și institute de cercetări cu profil tehnic. Scrisă într-un stil clar, metodele descrise în lucrare se pot ușor asimila și adapta pentru rezolvarea numeroaselor probleme tehnice și economice, pe care le ridică industria chimică contemporană. După trecerea în revistă a elementelor de statistică matematică, cu exemplificări din chimie, următoarele capitole tratează problemele legate de raționalizarea lucrărilor de cercetare, optimizarea proceselor tehnologice, procedeele moderne de recepționare și de urmărire statistică a calității produselor, iar alte capitole îndreaptă atenția cititorului asupra metodelor uzuale ale cercetării operaționale, cum sînt, elaborarea și optimizarea planului economic al întreprinderii cu ajutorul calculatoarelor electronice, optimizarea deciziilor în probleme de investiții, metode matematice de explorare a pieților externe, optimizarea stocurilor și a lucrărilor de reparații etc.

Lucrarea, prin modul de tratare a problemelor reprezintă un ajutor de seamă pentru chimiști, inginerii chimiști din combinate și uzine, cercetare și învățămînt, dornici să-și ridice nivelul de pregătire și să fie la curent cu problemele noi ce se pun, pe linia modernizării chimiei.

Pentru comenzi, cei interesați se pot adresa direct Editurii tehnice, str. Știrbei Vodă 37, Sector 7.

△ △ △

V. Iancu şi P. Fitori

Contribuţii la studiul dependenţei eficienţei catalitice de modul de preparare a masei active a catalizatorilor pentru oxidarea SO_2

În scopul obţinerii unui catalizator pe bază de V_2O_5 pentru oxidarea bioxidului de sulf, s-au întreprins cercetări pentru prepararea unei mase active pe un suport convenabil, cu o tehnologie cît mai simplă şi care să aibă o eficienţă catalitică mare.

Cunoscînd faptul că biografia catalizatorului influenţează activitatea sa catalitică, autorii şi-au propus să analizeze dacă forma iniţială sub care se găsesc elementele componente ale catalizatorului influenţează sau nu eficienţa catalitică [4,5,6]. În cazul unor catalizatori pe bază de alţi oxizi folosiţi în diferite alte scopuri, acest lucru are o importanţă deosebită [1].

Pentru catalizatorii de vanadiu, unii cercetători susţin că, independent de forma iniţială în care se află vanadiul şi metalul alcalin, la oxidarea catalitică a SO_2 aceştia trec în sulfovanadat de metal alcalin sau dau un amestec de polivanadat şi de sulfat [2, 7, 8] cărora, în urma unor studii făcute, li se atribuie un rol important în ceea ce priveşte eficienţa catalitică a acestor catalizatori.

În cele ce urmează se prezintă o contribuţie la elucidarea influenţei modului de preparare a masei active asupra activităţii catalitice a catalizatorilor pe bază de V_2O_5 folosiţi la oxidarea anhidridei sulfuroase.

Pentru prepararea probelor s-a întrebuinţat ca suport un silicagel pur cu conţinut de SiO_2 de minimum 98%.

Catalizatorii au fost obţinuţi prin amestecarea suportului cu aşa-zisa „masă activă" alcătuită din:

a) pentru proba nr. 1: soluţie de sulfat de vanadil, obţinută prin tratarea unei suspensii apoase de V_2O_5 (p. a.) cu un curent de SO_2 gazos;

b) pentru proba nr. 2: soluţie de sulfat de vanadil, peste care, după ce s-a amestecat cu suportul, s-a adăugat soluţie de KOH şi, în final, *p*H-ul a fost adus, cu ajutorul soluţiei amoniacale, la valoarea 8—8,5.

c) pentru proba nr. 3: soluţie de vanadit de potasiu, obţinută din reacţia sulfatului de vanadil cu o soluţie de KOH. Soluţia de vanadit de potasiu a fost amestecată cu suportul, iar după aceea s-a adăugat o cantitate de sulfat de vanadil. După omogenizare, amestecul a fost adus ca mai sus la un $pH = 8 - 8{,}5$.

d) în cazul probei nr. 4: soluţie de vanadat de potasiu, obţinută prin solvirea V_2O_5 în KOH;

e) la proba nr. 5: aceeaşi ca la proba nr. 3, cu deosebirea că o parte din suport a fost înlocuită cu soluţie de silicat de potasiu.

Probele au avut, în final, aceeaşi compoziţie chimică, exceptînd proba nr. 1, din care lipseşte KOH. Toate probele au fost uscate, formate şi calcinate în aceleaşi condiţii.

Probele enumerate au fost supuse la următoarele determinări: activitate catalitică, suprafaţă specifică şi raze X.

Determinarea activităţii catalitice a fost făcută într-o instalaţie de laborator pentru determinarea gradului de conversie a SO_2 la SO_3 în regim dinamic [2].

Suprafeţele specifice au fost determinate prin metoda adsorbţiei aerului [3].

Caracterizarea röntgenografică a probelor a fost făcută cu o instalaţie Röntgen pentru difracţie, tip U.R.S. 60, prin metoda pulberilor.

Rezultatele obţinute

1. Determinarea gradului de conversie s-a efectuat la temperaturi şi la viteze volumetrice diferite, cuprinse între 440, şi 550°C, respectiv 5 000—10 000 1/1 catalizator h, timpul de contact fiind de 0,3—0,7 s. Pentru calcularea constantelor de viteză s-a folosit relaţia:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{K_1}{a}\left(\frac{x_p - x}{x}\right)^{0,8}\left(b - \frac{ax}{2}\right)\beta \quad [2].$$

Din datele obţinute s-au calculat constantele de viteză pentru probele 2—5, care sînt prezentate în tabela 1.

2. Valorile suprafeţelor specifice sînt cuprinse în tabela 2.

3. Analizele röntgenografice au fost efectuate atît la probele neutilizate la conversie, cît şi la probele care au fost utilizate la conversia SO_2 şi au permis să se facă următoarele constatări:

a. La probele neutilizate la conversia SO_2:

— röntgenograma probei nr. 1 indică prezenţa unui amestec de faze amorfe;

— din röntgenogramele probelor 2, 3, 4 şi 5 se poate vedea că faza predominantă este α-cristobalitul. De asemenea, se mai poate vedea prezenţa sulfatului de potasiu (cu excepţia probei 4) şi a unui conţinut redus de substanţă amorfă.

b. La probele utilizate la conversia SO_2:

— la proba nr. 1 se observă un oarecare grad de cristalinitate, prezent fiind β-cristobalitul;

Tabela 1

Viteza volumetrică, 1/1 cat. h.	Timp de contact, s	Probele														
		1			2			3			4			5		
		T °C	X %	K —	T °C	X %	K —	T °C	X %	K --	T °C	X %	K —	T °C	X %	K —
10 215	0,352	520	16,56	—	533	56,75	1,16	517	49,84	0,85	527	35,38	0,45	525	54,05	1,03
8 600	0,418	500	5,88	—	499	46,31	0,60	500	42,80	0,52	498	25,90	0,20	501	50,16	0,71
7 525	0,478	—	—	—	479	37,70	0,34	478	32,76	0,26	480	24,51	0,16	479	44,56	0,47
6 450	0,558	480	6,06	—	457	16,92	0,07	461	15,13	0,06	455	17,67	0,07	455	33,46	0,22
5 375	0,669	—	—	—	440	9,44	0,02	437	6,85	0,01	438	12,63	0,03	434	22,01	0,09

Tabela 2

Nr. probei	1	2	3	4	5
Suprafaţa specifică, m^2/g	5,2	5,6	6,2	3,1	5,8

— la proba nr. 2 se observă faze cristaline, α-cristobalit şi K_2SO_4. Predomină α-cristobalitul. Conţinutul de K_2SO_4 este scăzut faţă de proba neutilizată la conversie;

— în proba nr. 3 se constată prezenţa α-cristobalitului. În comparaţie cu proba neutilizată la conversie, se observă prezenţa unei soluţii solide;

— în proba nr. 5 se observă trei faze cristaline din care apar clar cristalele de α-cristobalit şi de K_2SO_4. De asemenea este pusă în evidenţă şi soluţia solidă menţionată la proba nr. 3.

Discuţii şi concluzii

Din măsurătorile făcute asupra celor cinci probe se observă o variaţie a constantelor de viteză, cu toate că analiza röntgenografică nu marchează o deosebire esenţială între ele (exceptînd proba nr. 1), în timp ce determinările de suprafeţe specifice indică valori deosebite, şi anume apropiate pentru probele 2, 3 şi 5 şi diferite pentru probele 1 şi 4. Comportarea celor cinci catalizatori după activitatea lor catalitică, permite gruparea lor în patru categorii, şi anume:

a) Proba nr. 1 are o activitate scăzută. Acest lucru era de aşteptat, deoarece această probă conţine numai V_2O_5 pe suport.

b) La proba nr. 4 se constată că introducerea vanadiului sub formă de vanadat de potasiu este dezavantajoasă, după cum rezultă din valorile mici ale suprafeţei specifice şi ale constantei de viteză, ceea ce se datoreşte interacţiunii diferite a „masei active" cu suportul. De remarcat faptul că la prepararea acestei probe nu se formează iniţial sulfat de potasiu; aceasta apare în perioada primului contact al catalizatorului cu amestecul reactant.

c) Probele nr. 2 şi 3 au fost obţinute utilizînd $VOSO_4$ şi soluţie de KOH. În cazul probei nr. 2 $K_2V_4O_9$ a fost obţinut după tratarea suportului cu $VOSO_4$ prin adăugarea ulterioară de soluţie de KOH, iar în cazul probei nr. 3 suportul a fost tratat cu $K_2V_4O_9$, obţinut în prealabil. Constantele cinetice sînt apropiate şi au valori sensibil mai mari decît în cazurile precedente.

d) Valorile cele mai mari ale constantei de viteză au fost obţinute pe proba nr. 5, în compoziţia căreia, pe lîngă $K_2V_4O_9$, o parte din K_2O şi SiO_2 au fost introduse în masa activă sub formă de silicat de potasiu.

Din cele prezentate reise că forma iniţială sub care se găsesc vanadiul şi K_2O are un rol important asupra eficienţei catalitice. Astfel, în cazurile analizate, masa activă cea mai indicată este obţinută prin folosirea vanaditului de potasiu în amestec cu o soluţie de silicat de potasiu, în condiţiile arătate la pregătirea probei nr. 5.

Bibliografie

1. Kaliko, M. A. şi colab. În: Jurn. Fiz. Him., nr. 33, 1959, p. 922.
2. Boreskov, G. K. În: Kataliz v proizdvostvo Sernoi Kistloti Goshimizdat, Moskva, 1954.
3. Kliaciko-Gurvici, A. L. În: Izv. An. S.S.S.R. CHN, nr. 10, 1961, p. 1 884.
4. Joffe, A. I., Pismen, L. M., Cataliza eterogenă în ingineria chimică, Moscova, 1965.
5. Nikitin, S. În: Jurn. Fiz. Him., nr. 36, 1962, p. 533.
6. Kiselev, A. V. În: Kinetika i Kataliz, nr. 4 (4) 1963, p. 648.
7. Jiru, P. Cong. Catal. II-ème, Paris, 1960.
8. Boreskov, G. K. În: Jurn. obscei himii, nr. 24, 1954, p. 23.

Gheorghiţa I. Jinescu

ECUAŢIE PENTRU COEFICIENTUL DE AMESTECARE AL PARTICULELOR SOLIDE ÎN STRAT VIBROFLUIDIZAT

Analiza proceselor de transfer de masă, de căldură sau a celor catalitice, care au loc în strat fluidizat, indică dependenţa acestor procese de dinamica fluidului şi a particulelor solide în strat. Din acest motiv, este necesar studiul aspectelor hidrodinamice, mai ales pentru stratul fluidizat cu gaze, care se caracterizează prin prezenţa neomogenităţilor stabile.

Amestecarea solidului şi a fluidului în strat fluidizat apropie reactorii de fluidizare de aparatele de amestecare ideală; gradul acestei apropieri depinde de factorii hidraulici şi cinetici şi de structura stratului.

Determinările experimentale, directe sau indirecte, au evidenţiat amestecarea solidului în stratul fluidizat nevibrat.

O dovadă indirectă este existenţa în stratul fluidizat a unor gradienţi interni de temperatură mici, explicată prin amestecarea longitudinală intensă a fazei solide [1, 2].

Dovezi directe ale amestecării solidului în strat fluidizat sînt măsurătorile de concentraţie a unui solid marcat, introdus prin injecţie deasupra siteisuport [3, 4] sau măsurătorile similare în fluidizarea straturilor formate din două zone suprapuse de particule solide de culori diferite [5] sau în straturi cu particule marcate magnetic [6, 7].

În alte studii, circulaţia şi amestecarea solidului în straturi cu particule marcate colorate a fost pusă în evidenţă sau urmărită cantitativ prin metode fotografice de investigaţie a stratului [8—11], cu ajutorul metodei prin „îngheţarea" stratului fluidizat cu parafină [11, 12] şi a metodei prin reflexia luminii de către particule marcate [13].

Amestecarea particulelor solide în stratul fluidizat este determinată de cele două tipuri de mişcări permanente ale acestora: mişcarea local dezordonată a particulelor individuale sau a agregatelor de particule şi circulaţia de ansamblu a solidului [3, 9, 14].

Mişcarea dezordonată locală a particulelor solide este complexă, cu direcţii şi intensităţi diferite, consecinţă a procesului hidrodinamic din strat. Cauzele determinante ale acestei mişcări, a cărei complexitate este analogă mişcării browniene, nu au putut fi explicate numai prin pulsaţiile turbulente ale fluidului, prin existenţa unei distribuţii dezordonate a forţelor interparticule [15, 16] sau numai prin structura stratului fluidizat [17]. Ea este determinată de un complex de factori [3, 9, 14, 17] care pot interveni simultan în tot stratul, sau numai pe anumite porţiuni, şi anume: şocurile neregulate ale fluidului înconjurător asupra particulelor, ciocnirile între particule, vitezele de circulaţie ale particulelor, distribuţia neuniformă a forţelor interparticule prin realizarea unei distribuţii dezordonate a rezistenţelor hidraulice locale, structura stratului fluidizat, existenţa simultană a diferitelor structuri de strat, parametri geometrici şi constructivi ai aparatului.

Circulaţia de ansamblu a solidului, diferită în cazul fluidizării omogene şi neomogene [9, 18, 19, 20], este determinată, în principal, de deplasarea ascendentă a gazului şi de existenţa bulelor de gaz.

Complexitatea mişcării particulelor solide în strat fluidizat face dificilă tratarea cantitativă a procesului de amestecare.

Cele mai multe tratări teoretice propun, pentru calculul amestecării solidului în strat, mecanisme de difuzie şi construiesc, respectiv, modele difuzionale ale procesului [3, 6, 13, 15, 21, 24]. Rezultatele de calcul obţinute nu sînt în bună concordanţă, deoarece aceste modele neglijează efectul circulaţiei de ansamblu a particulelor şi nu ţin seama de structura reală a stratului fluidizat.

Din acest motiv indicaţiile cantitative privind influenţa diverşilor parametri asupra amestecării şi a deplasării particulelor solide sînt uneori contradictorii. Astfel, influenţa diametrului particulelor stratului asupra intensităţii amestecării, în sensul măririi acesteia cu diametrul particulelor, dedusă de T i u r e a e v I. I a. şi colab. [6] este contrarie celei deduse de V a h r u ş e v I. A. şi colab. [25]. Intensitatea amestecării depinzînd de schimbul de energie a particulelor solide, respectiv de vitezele pulsatorii ale particulelor, observaţia lui G u p a l o I u. P. şi colab. [26] că vitezele pulsatorii se micşorează cu mărirea diametrului particulelor — susţine concluzia lui V a h r u ş e v I. A. şi colab.

Procesul amestecării nu este suficient de bine reprezentat prin model difuzional [9, 27], cu excepţia acelor structuri de strat în care mişcarea local dezordonată a particulelor este foarte intensă în raport cu circulaţia lor.

În aceste cazuri, intensitatea amestecării se exprimă printr-un coeficient de amestecare E, analog coeficientului de difuzie, definit fie ca o medie temporală a produsului dintre viteza de pulsaţie a particulelor u' şi drumul parcurs de particule între două ciocniri succesive λ [17, 28],

$$E \sim \overline{u'\lambda} \qquad (1)$$

fie, prin analogie cu mişcarea browniană, de relaţia:

$$E = \frac{\overline{\Delta l^2}}{2\Delta\tau} \qquad (2)$$

în care Δl este deplasarea medie pătratică a particulelor, realizată prin difuzie în intervalul de timp $\Delta\tau$.

Aplicarea vibraţiilor verticale stratului cu gaze măreşte numărul parametrilor de care depinde coeficientul de amestecare, accentuînd dificultăţile experimentale şi de calcul.

Prin observaţiile vizuale asupra mişcării particulelor solide într-un strat fix supus vibraţiilor verticale în vid, s-a constatat o mişcare a particulelor solide cu oscilaţii verticale de amplitudini diferite, ceea ce duce la o amestecare a acestora, prin pătrunderea treptată a materialului dintr-un nivel în altul.

În aceleaşi condiţii ale caracteristicilor vibraţiei şi stratului, însă în prezenţa unui gaz, mişcarea particulelor este mult mai intensă, şi cuprinde întreg volumul de material [29]. Influenţa pozitivă a vibraţiilor verticale asupra amestecării particulelor solide, în sensul intensificării amestecării, este menţionată în lucrările lui Cilenov, V. A. şi Mihailov N. V. [29, 30] ale lui Mitkevici E. M. [31] şi Bretsznajder, S. şi colab [32, 33] pentru straturi de particule solide nefluidizate, şi în lucrările lui, Red, T. M. şi Fenske, M. R. [34], Jinescu, G. [35, 36], Bratu, Em. şi Jinescu, G. [37] pentru straturile fluidizate.

Obiectul prezentei lucrări este corelarea coeficientului de amestecare a particulelor solide în strat vibrofluidizat cu caracteristicile vibrării.

I. Stabilirea formei generale a ecuaţiei coeficientului de amestecare a particulelor solide în strat vibrofluidizat

Pentru găsirea formei generale a ecuaţiei pentru coeficientul de amestecare E, în strat fluidizat, în condiţii vibrate s-a aplicat metoda bazată pe teorema π [38,39].

În situaţia proceselor complexe, analiza dimensională este un procedeu matematic preţios pentru determinarea relaţiilor dintre mărimile variabile ale procesului. Deşi nu dă informaţii complete, această metodă permite reducerea apreciabilă a numărului variabilelor şi deci a determinărilor experimentale. Utilizarea eficace a analizei dimensionale este posibilă numai aplicată concomitent cu experienţa.

Teorema π permite să se determine relaţia dintre anumite raporturi fără dimensiuni ale mărimilor variabile, numerele fără dimensiuni π avînd un caracter de criterii de similitudine.

Un fenomen fizic poate fi descris, conform teoremei π, printr-o funcţie arbitrară:

$$f(\pi_1 \cdot \pi_2 \cdot \pi_3 \ldots \pi_{m-n}) = \text{constant}, \qquad (3)$$

în care variabilele π sînt grupuri adimensionale, cuprinzînd mărimile fizice şi constantele dimensionale ce influenţează fenomenul. Mărimile fizice apreciate ca influenţînd fenomenul de amestecare a particulelor solide vibrofluidizate, împreună cu formulele lor dimensionale în SI, sînt următoarele:

— amplitudinea vibraţiei a $[a] = L$
— pulsaţia vibraţiei ω $[\omega] = T^{-1}$
— acceleraţia gravitaţională g $[g] = LT^{-2}$
— viteza gazului de fluidizare u $[u] = LT^{-1}$
— viscozitatea cinematică a gazului de fluidizare ν_f:

$$[\nu_f] = L^2\,T^{-1}$$

— diametrul particulelor solide d_p; $[d_p] = L$
— coeficientul de amestecare E: $[E] = L^2\,T^{-1}$

Numărul variabilelor dimensionale m fiind 7, iar numărul mărimilor fundamentale n fiind 2, rezultă că numărul de grupuri adimensionale cu care se poate descrie acest fenomen este $m—n = 5$. Ecuaţia (3) devine:

$$f(\pi_1 \cdot \pi_2 \cdot \pi_3 \cdot \pi_4 \cdot \pi_5) = \text{constant}.$$

Pentru alcătuirea grupurilor adimensionale se aleg primele două mărimi a şi ω ca mărimi comune, la care se adaugă pe rînd, cîte una din celelalte, toate afectate de exponenţi.

Grupul π_1 se defineşte prin relaţia:

$$\pi_1 = a^{\alpha_1}\ \omega^{\beta_1}\ E^{\gamma_1}, \qquad (5)$$

iar dimensional:

$$\pi_1 = L^{\alpha_1}\ T^{-\beta_1}\ L^{2\gamma_1}\ T^{-\gamma_1} = L^{\alpha_1 + 2\gamma_1}\ T^{-\beta_1 - \gamma_1}. \qquad (6)$$

Condiţia ca grupul să fie adimensional este echivalentă cu anularea exponenţilor mărimilor fundamentale:

$$\begin{aligned} \alpha_1 + 2\gamma_1 &= 0 \\ -\beta_1 - \gamma_1 &= 0 \end{aligned} \qquad (7)$$

Rezolvînd în raport cu γ_1, se obţine soluţia sistemului:

$$\beta_1 = -\gamma_1; \qquad \alpha_1 = -2\gamma_1$$

Rezultă:

$$\pi_1 = \left(\frac{E}{a^2\,\omega}\right)^{\gamma_1}. \qquad (8)$$

Celelalte grupuri adimensionale π se difinesc, analog lui π_1, prin:

$$\pi_2 = a^{\alpha_2}\ \omega^{\beta_2}\ u^{\gamma_2} \qquad (9)$$

$$\pi_3 = a^{\alpha_3}\ \omega^{\beta_3}\ d_p^{\gamma_3} \qquad (10)$$

$$\pi_4 = a^{\alpha_4}\ \omega^{\beta_4}\ \nu_f^{\gamma_4} \qquad (11)$$

$$\pi_5 = a^{\alpha_5}\ \omega^{\beta_5}\ g^{\gamma_5} \qquad (12)$$

Rezolvînd similar cu π_1 se obţine:

$$\pi_2 = \left(\frac{u}{a\omega}\right)^{\gamma_2} \qquad (13)$$

$$\pi_3 = \left(\frac{d_p}{a}\right)^{\gamma_3} \qquad (14)$$

$$\pi_4 = \left(\frac{\nu_f}{a^2\,\omega}\right)^{\gamma_4} \qquad (15)$$

$$\pi_5 = \left(\frac{g}{a\,\omega^2}\right)^{\gamma_5}. \qquad (16)$$

Considerînd expresiile grupurilor adimensionale (8, 13—16), ecuația (4) va deveni:

$$f\left[\left(\frac{E}{a^2\,\omega}\right)^{\gamma_1}\left(\frac{u}{a\,\omega}\right)^{\gamma_2}\left(\frac{d_p}{a}\right)^{\gamma_3}\left(\frac{\nu_f}{a^2\,\omega}\right)^{\gamma_4}\left(\frac{g}{a\,\omega^2}\right)^{\gamma_5}\right]=c, \quad (17)$$

de unde:

$$\frac{E}{a^2\,\omega}=c\left(\frac{u}{a\,\omega}\right)^{p}\left(\frac{d_p}{a}\right)^{r}\left(\frac{\nu_f}{a^2\,\omega}\right)^{s}\left(\frac{g}{a\,\omega^2}\right)^{q}, \quad (18)$$

în care: $p=\gamma_2/\gamma_1$, $r=\gamma_3/\gamma_1$, $s=\gamma_4/\gamma_1$, iar $q=\gamma_5/\gamma_1$.

Înmulțind grupul adimensional $\frac{\nu_f}{a^2\,\omega}$ cu raportul d_p/d_p și notînd $\frac{d_p\cdot a\omega}{\nu_f}=Re_v$, ecuația (18) devine:

$$\frac{E}{a^2\,\omega}=c\left(\frac{a\,\omega^2}{g}\right)^{e_1}\left(\frac{a\,\omega}{u}\right)^{e_2}\left(\frac{d_p\cdot a\,\omega}{\nu_f}\right)^{e_3}\left(\frac{d_p}{a}\right)^{e_4}, \quad (19)$$

în care $e_1=1/g$, $e_2=1/p$, $e_3=1/s$, iar $e_4=s+r$.

Notînd raportul $\frac{a\,\omega}{u}$ dintre viteza sistemului oscilant și viteza fluidului cu R_0 — gradul de ondulare al sistemului, $\frac{a\,\omega^2}{g}$ raportul accelerațiilor cu R_a și cu L_v, raportul, de similitudine geometrică vibrațională, dintre diametrul particulelor și amplitudinea vibrațiilor:

$$\frac{a\,\omega}{u}=R_0;\quad \frac{a\,\omega^2}{g}=R_a;\quad \frac{d_p}{a}=L_v,$$

relația (19) devine:

$$\frac{E}{a^2\,\omega}=c\,R_a^{e_1}\;R_0^{e_2}\;Re_v^{e_3}\;L_v^{e_4}. \quad (20)$$

Ecuația (20) reprezintă forma generală a funcției care exprimă coeficientul de amestecare a particulelor solide în condițiile vibrofluidizării.

Valorile constantei c și ale exponenților $e_1 \div e_4$ au fost determinate din rezultatele cercetării experimentale.

II. Determinarea constantelor din ecuația criterială

Instalația experimentală utilizată pentru studiul amestecării particulelor solide este descrisă într-o lucrare anterioară [40], referitoare la influența vibrațiilor asupra hidrodinamicii stratului fluidizat în condiții vibrate.

Datele caracteristice ale materialelor solide fluidizate, conținute în tabela 1, au permis studiul cantitativ al amestecării solidului în strat vibrofluidizat. Ca materiale au fost alese granitul de Suedia și marmura de Rușchița Veche, deoarece s-a constatat că au practic aceeași densitate specifică, ceea ce permite studiul procesului de amestecare în strat vibrofluidizat ca și cum stratul ar fi format dintr-un singur material. Proprietatea deosebită — solubilitatea în acid clorhidric — a permis urmărirea cantitativă a procesului.

Tabela 1

PROPRIETĂȚILE PARTICULELOR SOLIDE

Denumirea materialului	dp, mm	ρp, g/cm³	Solubil în —	Culoare —
Marmură de Ruşchița Veche	0,175	2,608	HCl	alb
Granit de Suedia	0,175	2,603	HCl	brun

Ciclurile de experiențe au fost realizate prin încărcarea coloanei de fluidizare cu cantități cunoscute de material, la bază fiind stratul de marmură (2 cm), cu rol de particule marcate. S-au realizat simultan admisia gazului de fluidizare la debitul fixat (în funcție de gradul de fluidizare u/u_{mv} și de valoarea vitezei minime de fluidizare u_{mv} în condiții vibrate, determinată experimental [41]) și pornirea vibratorului mecanic. Pentru eliminarea abaterilor de la verticalitatea coloanei și pentru transmiterea fidelă a caracteristicilor de vibrare s-au luat măsuri preventive, constructive — întreg ansamblul vibratorului a fost ancorat în poziție fixă —, coloana legată în mod rigid de vibrator fiind menținută în poziție verticală cu ajutorul unui dispozitiv rigid de ghidare (fig. II 2/35/), montat pe bare verticale.

Pentru studiul cantitativ al amestecării s-a utilizat metoda probelor, folosindu-se o sondă originală descrisă în [36]; unele date au fost verificate cu ajutorul ei prin înghețarea stratului cu parafină, ale cărei avantaje față de celelalte metode care studiază faza solidă a stratului fluidizat sînt descrise într-o lucrare anterioară [42].

Scontînd o intensificare a amestecării solidului în condiții vibrate, viteza gazului de fluidizare a fost cuprinsă între u_{mv} și $2\,U_{mv}$, iar timpul de fluidizare a fost mai mic de 45 s.

Observațiile vizuale și cercetarea zonelor de strat izolate cu ajutorul metodei de investigație prin „înghețare" a stratului cu parafină asupra circulației și a amestecării particulelor solide în stratul vibrofluidizat, descrise în lucrările [35, 36] motivează folosirea modelului difuzional în evaluarea cantitativă a procesului de amestecare.

De aceea s-a exprimat intensitatea amestecării solidului printr-un coeficient de amestecare E de tipul coeficientului de difuzie. Procesul de amestecare a particulelor solide în ipoteza unui mecanism difuzional este descris de legea lui Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau}=E\,\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (21)$$

în care C reprezintă concentrația particulelor marcate în punctul în care se ia proba, exprimată ca o fracție geometrică.

Condițiile inițiale ale sistemului pentru timpul $\tau=0$ sînt:

$$C\,(x,\,o)=1 \text{ pentru } \quad 0<x<H_1 \quad (22)$$
$$C\,(x,\,o)=0 \text{ pentru } H_1<x<H,$$

în care:

H_1 este înălțimea stratului de particule marcate la timpul $\tau=0$;
H — înălțimea totală a stratului de particule;
x — distanța de baza stratului.

Tabela 2

VALORI EXPERIMENTALE ȘI CALCULATE PENTRU COEFICIENTUL DE AMESTECARE A PARTICULELOR SOLIDE

Nr. crt.	dp,	Gs,	H,	u,	a,	ν,	τ,	x,	C_1	E calculat cu ec. 25,	E calculat cu ec. 26
	mm	g	mm	m/s	mm	Hz	s	cm	%	cm²/s	cm²/s
1	0,175	234	90	1,3 u_m = $4{,}23 \cdot 10^{-2}$	—	—	10	0,5	44,05	0,5	
2							15	0,5	40,92	0,42	
3							20	0,5	40,72	0,32	
4							30	0,5	43,87	0,17	
5							45	0,5	41,97	0,13	
								3	27,43	0,25	
								5	20,92	0,31	
								7,5	17,78	0,38	
6							60	0,5	35,97	0,147	
7	0,175	234	90	1,3 u_{mv} = $3{,}678 \cdot 10^{-2}$	1	17	10	0,5	43,62	0,52	
								5	17,11	0,55	
8							15	0,5	38,33	0,5	0,526
9							20	0,5	37,12	0,42	
10							30	0,5	38,77	0,36	
11							45	0,5	28,54	0,38	
12	0,175	234	90	1,3 u_{mv} = $2{,}753 \cdot 10^{-2}$	2	17	5	0,5	50,62	0,58	
13							10	0,5	40,27	0,66	
								5	18,88	0,62	
14							15	0,5	34,27	0,66	
15							20	0,5	31,12	0,62	0,71
16							30	0,5	26,16	0,64	
17							45	0,5	23,03	0,70	
								3	22,62	0,72	
								5	22,02	0,65	
								7,5	21,65	0,75	
18	0,175	234	90	1,3 u_{mv} = $2{,}022 \cdot 10^{-2}$	3	17	5	0,5	47,02	0,8	
19							10	0,5	37,1	0,82	
								5	19,85	0,90	0,83
20							15	0,5	30,87	0,84	
21							20	0,5	28,25	0,78	
22							45	0,5	22,70	0,81	
23	0,175	234	90	1,3 u_{mv} = $2{,}022 \cdot 10^{-2}$	2	21	5	5	17,97	0,85	
							10	0,5	35,52	0,91	
								3	30,1	0,79	
								5	19,93	0,93	0,89
24								7,5	11,12	0,95	
25							15	5	20,68	0,89	
26							20	5	21,77	0,91	
27							30	5	21,98	0,923	
28							45	5	22,16	0,88	
29	0,175	234	90	1,3 u_{mv} = $1{,}838 \cdot 10^{-2}$	2	25	5	5	18,4	1,02	
30							10	5	20,36	1,1	
31							15	5	21,18	1,05	
32							20	5	21,78	1,14	1,2
33							30	5	22,10	1,11	
34							45	5	22,20	1,09	
35	0,175	234	90	1,5 u_{mv}= $4{,}88 \cdot 10^{-2}$	—	—	10	5	19,47	0,78	—
36							15	5	20,575	0,80	
37							20	5	20,62	0,61	
38							30	5	21,37	0,58	
39							45	5	21,76	0,50	
40	0,175	234	90	1,5 u_{mv} = $4{,}24 \cdot 10^{-2}$	1	17	5	5	17,95	0,85	
41							10	5	19,68	0,80	0,66
42							20	5	21,39	0,88	
43	0,175	234	90	1,5 u_{mv} = $3{,}18 \cdot 10^{-2}$	2	17	5	5	18,05	0,96	
44							10	5	20,07	0,98	0,976
45							20	5	21,67	1,01	
46	0,175	234	90	1,5 u_{mv} = $2{,}33 \cdot 10^{-2}$	3	17	5	5	16,87	1,23	
47							10	0,5	31,87	1,17	
								3	27,10	1,175	1,18
								5	20,58	1,20	
								7,5	14,05	1,21	
48							20	5	21,83	1,19	

Continuare tabela 2

Nr. crt.	dp, mm	Gs, g	H, mm	u, m/s	a, mm	ν, Hz	τ, s	x, cm	C_1, %	E calculat cu ec. 25, cm²/s	E calculat cu ec. 26, cm²/s
49	0,175	234	90	1,5 u_{mv} = $2{,}33 \cdot 10^{-2}$	2	21	5	5	18,75	1,18	
50							10	0,5	31,52	1,20	
								3	26,68	1,25	1,12
								5	20,64	1,23	
								7,5	14,06	1,20	
51							20	5	21,84	1,20	
52	0,175	234	90	1,5 u_{mv} = $2{,}12 \cdot 10^{-2}$	2	25	5	5	19,40	1,53	1,54
53							10	5	21,06	1,49	
54	0,175	234	90	1,7 u_m = $5{,}51 \cdot 10^{-2}$	—	—	5	5	18,30	0,98	
55							10	5	19,70	0,85	
56							15	5	20,32	0,72	—
57							20	5	20,62	0,615	
58							30	5	21,65	0,69	
59	0,175	234	90	1,7 u_{mv} = $4{,}81 \cdot 10^{-2}$	1	17	5	5	18,40	1,02	
60							10	0,5	20,12	1	0,91
61							20	5	21,57	0,986	
62	0,175	234	90	1,7 u_{mv} = $3{,}60 \cdot 10^{-2}$	2	17	5	5	18,655	1,14	
63							10	5	20,46	1,145	1,24
64							20	5	21,76	1,12	
65	0,175	234	90	1,7 u_{mv} = $2{,}64 \cdot 10^{-2}$	3	17	5	5	21,48	1,615	
66							10	5	21,19	1,58	1,38
67							20	5	22,076	1,6	
68	0,175	234	90	1,7 u_{mv} = $2{,}64 \cdot 10^{-2}$	2	21	5	5	19,48	1,57	
69							10	5	21,21	1,6	1,48
70							20	5	22,09	1,642	
71	0,175	234	90	1,7 u_{mv} = $2{,}4 \cdot 10^{-2}$	2	25	5	5	20,06	1,95	
72							10	5	21,70	2,98	1,98
73							20	5	21,18	2,10	
74							30	5	22,218	2,20	

În condițiile finale ale sistemului:

$$C(x, \infty) = C_f$$

$$C_f = C_o \frac{H_1}{H} \cdot \tag{23}$$

în care C_0 reprezintă concentrația inițială a particulelor marcate și C_f reprezintă concentrația finală a particulelor marcate în strat.

Din rezolvarea ecuației (21) se obține funcția de concentrație a particulelor marcate:

$$\frac{C}{C_f} = 1 + \frac{2}{\pi} \frac{H}{H_1} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi H_1}{H} \cos \frac{n\pi x}{H} e^{-E\tau\left(\frac{n\pi}{H}\right)^2} \tag{24}$$

Întrucît seria din expresia funcției de variație a concentrației particulelor marcate este rapid convergentă, precizia suficientă a calculelor se obține prin limitarea la primul termen al seriei $n = 1$ [43].

Se obține astfel o ecuație de calcul pentru coeficientul de amestecare E de forma:

$$E = \left(\frac{H}{\pi}\right)^2 \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{2}{\pi} \cdot \frac{1}{C - \frac{H_1}{H}} \sin \frac{\pi H_1}{H} \cos \frac{\pi x}{H} \right) \tag{25}$$

Pentru seriile de experimente determinate de variația mărimilor: amplitudinea vibrațiilor a, pulsația mișcării ω, viteza gazului de fluidizare u timpul de luare a probei și distanța x de la baza stratului, valorile lui E calculate cu ecuația (25) sînt redate în tabela 2.

Utilizînd datele experimentale din tabela 2 pentru mărimile variabile ale ecuației (18), valorile constantei C și ale exponenților $e_1 - e_4$, a grupurilor adimensionale au fost calculate prin metoda Gauss [44], pe o mașină de calcul Programma 101 Olivetti.

Ecuația care descrie fenomenul amestecării particulelor solide în condițiile vibrofluidizării este astfel complet exprimată sub forma:

$$E = 14{,}5\, a^2\, \omega\, R_a^{1,27}\, R_0^{1,588}\, Re_v^{0,783}\, L_v^{1,176} \tag{26}$$

Valorile calculate cu ecuația (26) pentru coeficientul de amestecare a particulelor solide sînt în bună concordanță cu valorile experimentale (tabela 2).

Concluzii

În lucrare se stabilește relația de dependență de coeficientul de amestecare a particulelor solide în stratul vibrofluidizat cu gaze și caracteristicile vibrației.

Așa cum rezultă din relația de dependență, constatare verificată și de cercetarea experimentală, mărirea caracteristicilor de vibrare (amplitudine și frecvență) intensifică amestecarea particulelor solide.

Intensificarea amestecării particulelor solide prin mărirea caracteristicilor de vibrare la debite de gaz de fluidizare mici (datorită micşorării vitezei minime de fluidizare cu creşterea acceleraţiei vibratorii a mişcării [35, 41]), este deosebit de importantă, deoarece conduce la uniformitatea distribuţiei de temperatură în stratul vibrofluidizat; sînt create astfel condiţii avantajoase pentru conducerea reacţiilor exotermice în strat fluidizat cu gaze.

Notaţii.

a este amplitudinea vibraţiei;
c — constantă în ecuaţiile $18 \div 20$;
C — concentraţia particulelor marcate;
C_o — concentraţia iniţială a particulelor marcate;
C_f — concentraţia finală a particulelor marcate;
d_p — diametrul mediu al particulelor solide;
$e_1 \div e_4$ — exponenţi în ecuaţia 19;
E — coeficient de amestecare;
g — acceleraţia gravitaţională;
H — înălţimea stratului de particule;
H_1 — înălţimea stratului de particule marcate;
$\overline{\Delta l^2}$ — deplasarea medie pătratică a particulelor solide;
u — viteza gazului de fluidizare;
u' — viteza de pulsaţie a particulelor solide;
u_{mv} — viteza minimă de fluidizare în condiţii vibrate;
x — dimensiune liniară, distanţa de la baza stratului;
λ — drumul parcurs de particule între două ciocniri succesive;
ρ_p — densitatea particulelor solide;
ν_f — viscozitatea cinematică a gazului de fluidizare;
π_i — grupuri adimensionale;
τ — timp;
$\Delta\tau$ — interval de timp;

$L_v = \frac{d_p}{a}$ raport de similitudine;

$R_a = \frac{a\omega^2}{g}$ raportul acceleraţiilor;

$R_0 = \frac{a\omega}{u}$ gradul de ondulare al sistemului;

$Re_v = \frac{d_p \cdot a\omega}{\nu_f}$ criteriul lui Reynolds vibraţional.

Bibliografie

1. Gilliland, E. R. şi Manson, E. A. În: Ind. Eng. Chem., **41**, 1949, p. 1 911.
2. Gilliland, E. R. şi Manson, E. A. În: Ind. Eng. Chem., **44**, 1952, p. 218.
3. Reman, G. H. În: Chem. and Ind., **15**, 1955, p. 46.
4. Bart, R. În: Ph. D. Thesis, M.I.T., Cambridge, 1950 [2].
5. Martiuşin, I. G. Dizertaţie M.I.H.M., Moscova, 1952, [4].
6. Tiureaev, I. Ia. şi Taingold, A. L. În: Jurn. Prikl. Him., **33**, 1960, p. 1 783.
7. Rowe, P. N. şi Sutherland, K. S. În: Trans. Inst. Chem. Engineers **42**, 1964, p. 119.
8. Matheson, G. L., Herbst, W. A. şi Holt, P. H. În: Ind. Eng. Chem., **41**, 1949, p. 1 099.
9. Massimilla L. şi Westwater, J. W. În: Amer. Inst. Chem. Engineers **J., 6**, 1960, p. 134.
10. Rowe, P. N., Partridge, B. A. şi Lyall, E. În: Chem. Eng. Sci., **19**, 1964, p. 373.
11. Jinescu, G., Teoreanu, I. şi Ruckenştein, E. În: Canad. J. Chem. Eng., **44**, 1966, p. 73.
12. Bratu, Em., Jinescu, G. şi Enescu, A. Metodă pentru studiul stratului fluidizat. Comunicare la Sesiunea ştiinţifică a Institutului politehnic Bucureşti, 1964.
13. Mori Yosiro, În: Chem. Eng. (Japan), **29**, 1965, p. 868.
14. Joffe, I. I. şi Grigorov, A. H. În: Him. Prom., nr. 3, 1969, p. 243.
15. Todes, O. M. şi Bondareva, A. K. În: Him. Nauka i Prom., **2**, 1957, p. 233.
16. Todes, O. M., Bondareva, A. K. şi Grinbaum, M. B. În: Him. Prom., nr. 6, 1966, p. 408.
17. Teoreanu, I. În: Rev. Chim. (Bucureşti) **12**, 1961, p. 63.
18. Bakker, P. J. şi Heertjes, P. M. În: Brit. Chem. Eng., **3**, 1958, p. 240.
19. Bakker, P. J. şi Heertjes, P. M. În: Chem. Eng. Sci., **12**, 1960, p. 260.
20. Sarkiţ, V. B., Trauber, D. G. şi Muhlenov, I. P. În: Jurn. Priklad. Him., **35**, 1962, p. 2 213.
21. Schürgel, K., Merz, M. şi Fetting, F. În: Chem. Eng. Sci., **15**, 1961, p. 1.
22. Rowe, P. N. şi Sutherland, K. S. În: Trans. Inst. Chem. Engineers, **42**, 1964, p. 55.
23. Sutherland, K. S. În: Trans. Inst. Chem. Engineers, **39**, 1961, p. 189.
24. Rowe, P. N. şi Partridge, B. A. În: Chem. Eng. Sci., **18**, 1963 p. 511.
25. Vahruşev, I. A. şi Erohin, G. S. În: Jurn. Him. Prom., **39**, 1962, p. 810.
26. Morse, D. R. şi Ballou, C. O. Chem. Eng. Prog., **47**, 1951, p. 199.
27. Massimilla, S. şi Bracale, S. În: Ricerca Sci., **27**, 1957, p. 1 509.
28. Bondareva, A. K. Grigorieva, V. I. şi Todes, O. M. În: Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **152**, 1963, p. 386.
29. Cilenov, V. A. şi Mihailov, N. V. În: Inj. Fiz. Jurn., **9**, 1965, p. 196.
30. Cilenov, V. A. şi Mihailov, N. V. În: Jurn. Fiz. Him., **39**, 1965, p. 473.
31. Mitkevici, E. M. În: Jurn. Priklad. Him. **33**, 1960, p. 1 263.
32. Bretsznajder, S., Lesniewicz, L. şi Jaszczak, M. În: Chem. Stos., nr. 3, 1958, p. 259.
33. Bretsznajder, S. şi Iaşcic, M. În: Him. Prom. nr. 3, 1963, p. 211.
34. Reed, T. M. şi Fenske, M. R. În: Ind. Eng. Chem., **47**, 1955, p. 275.
35. Jinescu, I. G. Teză de doctorat Inst. politehnic,, Bucureşti, 1970.
36. Jinescu, I. G. Circulaţia şi amestecarea particulelor solide în strat vibrofluidizat (în manuscris).
37. Bratu, A. Em. şi Jinescu, I. G. Structura stratului fluidizat vibrat, în lucrările Congresului internaţional Bucureşti, I, 1970
38. Bratu, A. Em. Operaţii şi utilaje în industria chimică. Ed. tehnică. Bucureşti, 1960, **I**, p. 86.
39. Batuner, L. M. şi Pozin, M. E., Metode matematice în tehnica chimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1956, p. 420.
40. Bratu, A. Em. şi Jinescu, I. G. În: Rev. de chimie (Bucureşti) **20**, 1969, p. 547.
41. Bratu, A. Em. şi Jinescu, I. G. În: Studii şi cercetări de chimie, **17**, 1969, p. 699.
42. Jinescu, I. G. În: Rev. de chimie (Bucureşti) **19**, 1968, p. 522.
43. Kenard, E. H. The Dynamical Theory of Gases Mc Graw Hill, 1938.
44. Demidovici, B. P. şi Maron, I. A. Osnovî vicislitelinoi matematichi. Gosudarstvenoe izdatelistvo Fizico-matematicescoi literaturî. Moscova, 1963, p. 272.

Cornelia Bejan

EFECTUL SUBSTANȚELOR SUPERFICIAL—ACTIVE ASUPRA TRANSFERULUI DE MASĂ ÎN EXTRACȚIA LICHID-LICHID

Ponderea mare pe care procedeele de extracție lichid-lichid o ocupă în tehnologiile chimice a determinat apariția unor ample studii asupra acestei operații unitare. Ele s-au axat atît pe cercetarea mecanismului procesului de transfer de masă [1—4], cît și a factorilor ce pot intensifica [5—8] sau, dimpotrivă reduce transferul de masă [9—13]. Printre factorii care influențează negativ transferul de masă se numără și substanțele capilar active, care în concentrații mici (10^{-8} — 10^{-4} mol/l) reduc uneori viteza de transfer de masă în extracția prin picături uneori în proporții considerabile [14, 15], mergînd pînă la 60—80% din valoarea eficienței extracției în lipsa substanțelor superficial active. Deoarece proprietăți superficial-active (în sensul reducerii tensiunii superficiale) posedă majoritatea substanțelor organice cu grupe polare [20, 21] și cum reducerea cea mai puternică asupra transferului de masă o exercită amestecurile de substanțe superficial-active în urme [16—18], se poate înțelege semnificația acestui efect asupra transferului de masă în procesele bazate pe difuziune cum sînt extracția, absorbția și distilarea. Marea majoritate a acestor procese utilizează solvenți industriali care în decursul procesului tehnologic ajung să aibă un conținut mai mare sau mai mic de impurități, în majoritatea cazurilor avînd proprietăți superficial-active. Aceste impurități au o influență defavorabilă asupra transferului de masă [19], efectul lor trebuind să fie luat în considerație în practica industrială.

Deoarece s-a acumulat un număr suficient de date referitorl a efectul negativ al substanțelor superficial-active în extracția prin picături, unii cercetători au încercat să elucideze mecanismul reducerii vitezei de transfer de masă produs de substanțele superficial-active, conturîndu-se în principal două teorii: teoria stratului barier și teoria hidrodinamică.

Teoria stratului barier, creată de Terjesen [11], consideră că moleculele substanței superficial active, adsorbindu-se la interfața picăturii, introduc o rezistență suplimentară la transferul de materie, constituind o adevărată barieră la trecerea moleculelor de solut. Mărimea acestei rezistențe adiționale datorată substanței superficial active, este considerată de Terjesen proporțională cu fracția interfeței acoperită de moleculele superficial active.

Cealaltă teorie, teoria hidrodinamică, avînd ca susținători principali pe Garner [10], Levici [22] și Ruckenstein [23, 24] presupune că moleculele substanței superficial-active modifică condițiile hidrodinamice din vecinătatea interfeței (tensiunea interfacială, viscozitatea, componentele vitezei de mișcare ale interfeței etc.), ceea ce are drept consecință o modificare a vitezei de transfer de masă.

Cum premisele de la care pleacă cele două teorii sînt destul de diferite între ele, s-au creat oarecari contraverse între susținătorii celor două teorii în privința valabilității lor. De asemenea nici una dintre cele două teorii nu s-au ocupat de aspectul crescător al vitezelor de transfer de masă obținut în anumite condiții în extracția prin picături în prezența substanțelor superficial-active [10, 14, 17], fie ignorînd acest aspect [13], fie neacordîndu-i importanța cuvenită [10, 22].

Datorită acestor fapte s-a considerat necesar efectuarea unor studii experimentale [25, 14, 16] în scopul elucidării mecanismului transferului de masă în prezența substanțelor superficial-active. În acest scop s-a studiat extracția acidului acetic din picături de soluție benzoică către o fază apoasă continuă, conținînd cantități mici de substanțe superficial active (10^{-6} — 10^{-2} mol g/l). Alegerea acestui sistem s-a bazat pe constatarea că datele bibliografice asupra transferului de masă prezentau cele mai mari discordanțe pentru acest sistem. Astfel Farmer [26] constată o creștere a eficienței transferului de masă produsă de substanțele superficial active; pe cînd West și colaboratorii [10] și Volpicelli [28] constată o reducere a transferului de masă. Pentru a clarifica aceste neconcordanțe din literatură și pentru a aduce o contribuție la elucidarea mecanismului transferului de masă în extracția prin picături în prezența substanțelor superficial-active, s-a cercetat dependența eficienței extracției în acest sistem de o serie de parametri ca tensiunea interfacială [25], concentrația substanței capilar active [14] și efectele de capăt [16].

În cele ce urmează se prezintă în rezumat rezultatele obținute, precum și concluziile ce se pot trage în legătură cu mecanismul transferului de masă.

Rezultate

a) *Dependența tensiunii interfaciale dinamice de concentrația substanței superficial-active și timpul de formare a picăturii*

Determinările efectuate au pornit de la ideea că principala acțiune a substanțelor superficial-active este cea de modificare a tensiunii interfaciale, ceea ce trebuie să aibă o acțiune importantă asupra transferului de masă. Deoarece în condițiile extracției prin

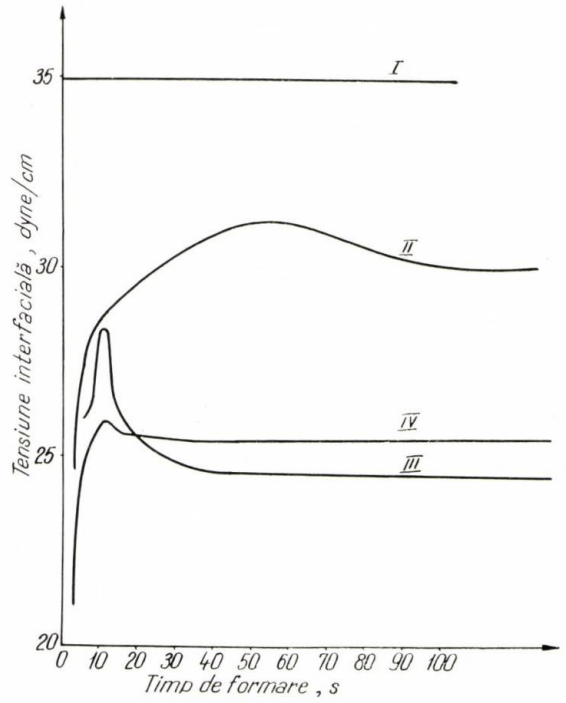


Fig. 1.

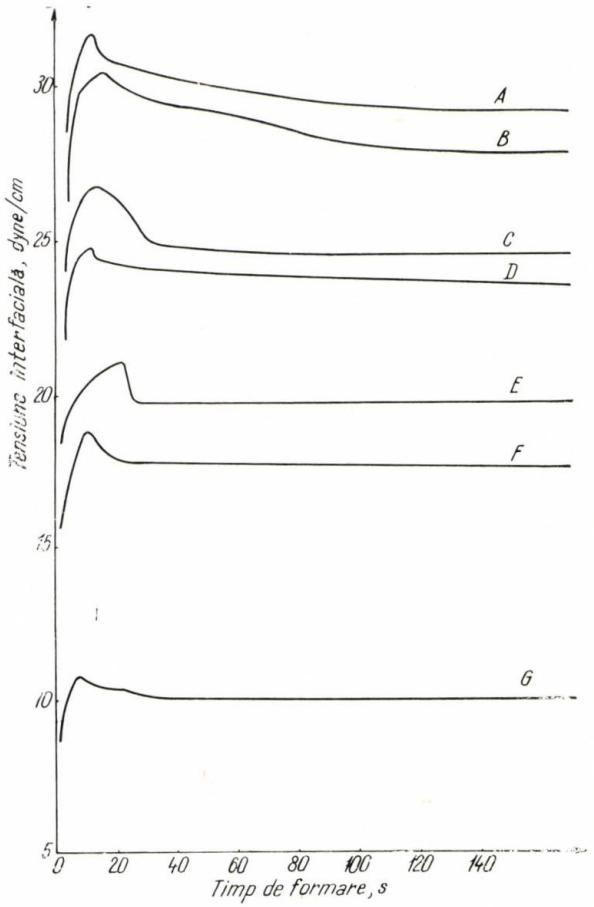


Fig. 2.

picături rareori se atinge echilibrul termodinamic al fazelor, era interesant de studiat nu atît tensiunea interfacială statică (tensiunea interfeței după ce echilibrul termodinamic al fazelor a fost atins), ci tensiunea interfacială dinamică, pe care o are interfața în condițiile neatingerii echilibrului fazelor.

În literatura de specialitate datele asupra tensiunii interfaciale dinamice a sistemelor multicomponente, fiind destul de sărace [28, 29], s-a cercetat mai întîi variația tensiunii interfaciale dinamice cu timpul de formare al picăturii în cazul unor sisteme mai simple, și anume:

I. sistem binar: apă/benzen;

II. sistem ternar: apă/benzen + acid acetic;

III. sistem ternar: apă + substanță superficial activă/benzen și numai final sistemul cuaternar folosit în extracție;

IV. apă + substanță superficial activă/benzen + acid acetic.

Ca metodă de determinare s-a folosit metoda volum-greutatea picăturii, iar ca aparat stalagmometrul, după cum s-a indicat într-o lucrare anterioară [25].

Rezultatele obținute pentru cele patru sisteme sînt prezentate în diagramele din figura 1, evidențiindu-se faptul că tensiunea interfacială a sistemului apă/benzen, constantă în timp, scade atunci cînd se introduc într-una din faze substanțe cu proprietăți superficial active (acid acetic sau clorură de N-dodecil-pirimidină).

În prezența clorurii de N-dodecil pirimidină curbele III și IV din figura 1, a variației tensiunii interfaciale dinamice în timp prezintă un maxim pentru durate mici de formare a picăturii, urmată de o reducere lină către valorile tensiunii interfaciale statice, pentru durate mai mari de formare a picăturii (100 s).

Deoarece acest gen de curbe cu maxim s-au obținut pentru diferite concentrații de clorură de N-dodecil pirimidină variind între 10^{-6} și 10^{-2} M (fig. 2), precum și pentru dodecil sulfat de sodiu (fig. 3) și alcool cetilic (fig. 4), s-au tras următoarele concluzii: chiar din perioada de formare a picăturii are loc o puternică acțiune a substanțelor superficial active asupra tensiunii interfaciale. Această acțiune se datorește adsorbției substanței superficial-active solubile numai în una din fazele sistemului pe interfața picăturii. Pentru durate mici de formare ale picăturii, această adsorbție fiind mică și neuniformă, ia naștere un gradient de tensiune interfacială mare, care face să crească tensiunea interfacială a picăturii. Pe măsură ce durata de formare a picăturii crește și deci se acumulează mai multă substanță superficial-activă la interfață, tinzînd să o satureze, acest gradient de tensiune interfacială dinamică scade, tinzînd către zero; ca atare și tensiunea interfacială dinamică scade, tinzînd către valorile constante ale tensiunii interfaciale statice.

Cu cît concentrațiile substanței superficial active într-una din fazele sistemului este mai mare, cu atît tensiunea interfacială dinamică este mai scăzută (fig. 5) și atinge mai repede valorile tensiunii interfaciale statice. De remarcat este faptul că dependența tensiunii interfaciale de concentrația substanței superficial-active se reprezintă printr-o curbă (fig. 5) cu punct de inflexiune și deci curba dependenței gradientului

de tensiune interfacială de gradientul concentrației substanței superficial active în faza continuă, care se obține prin derivare grafică, va cuprinde un punct de maxim sau minim.

b) *Dependența eficienței extracției de concentrația substanței superficial active*

A fost studiată după metoda descrisă într-o lucrare anterioară [19] și reprezentată grafic pentru substanțele superficial-active dodecilsulfat de sodiu, hexadecilsulfat de sodiu, clorură de N-dodecilpirimidină și alcool cetilic prin curbele de minim din figura 6.

Curbele cu minim obținute în aceste determinări sînt total deosebite de curbele obținute pentru aceeași variație de alți cercetători (T e r j e s e n [11—13] obține curbe numai cu aspect descrescător, pe cînd F a r m e r [26] numai cu aspect crescător). Deosebirea s-a putut explica din domeniul de concentrație studiat. De exemplu, T e r j e s e n [11], folosind hexadecil sulfatul de sodiu, a cercetat doar domeniul de concentrații cuprins între 3.10^{-8} și $8{,}4.10^{-6}$ M, corespunzător porțiunii din stînga minimului, pe cînd lucrarea amintită [19] a cercetat un domeniu mult mai larg (10^{-8} — 10^{-4}M) de concentrații ale aceluiași agent. Deși în extracția lichid-lichid nu au mai fost obținute curbe cu minim ale dependenței eficienței de concentrația agentului decît în lucrarea citată [14] și în lucrările lui G a r n e r [10], totuși în alte procese bazate pe difuziune, cum sînt absorbția [17, 30, 31, 32, 33] și extracția solid-lichid [34, 35], ele sînt mult mai des semnalate.

Se poate trage concluzia că fenomenul variației nemonotone a vitezei de transfer de masă cu concentrația substanței superficial active este mult mai general, aplicîndu-se celor mai variate procese de transfer de masă bazate pe difuziune.

Explicația acestei variații nemonotone a eficienței extracției de concentrația substanței superficial-active trebuie în mod necesar legată de variația condițiilor hidrodinamice ale interfeței și, în primul rînd, de variația tensiunii interfaciale, după cum se va arăta

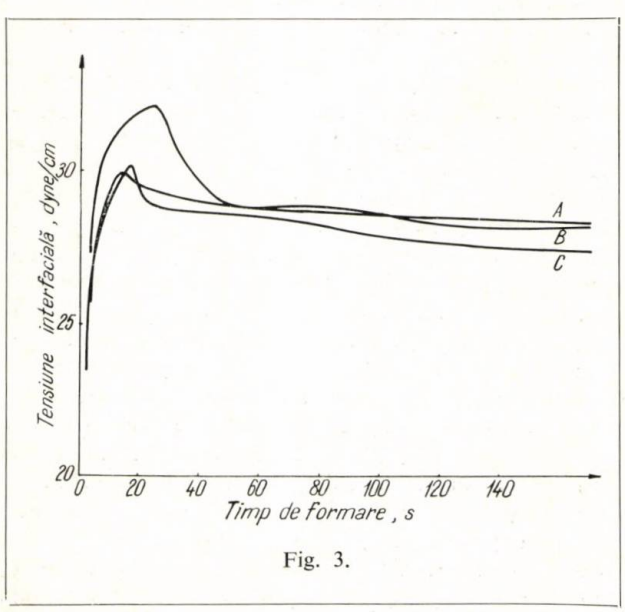


Fig. 3.

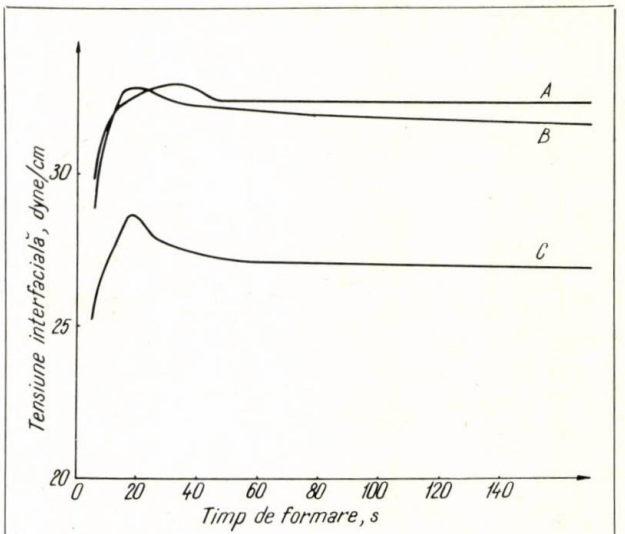


Fig. 4.

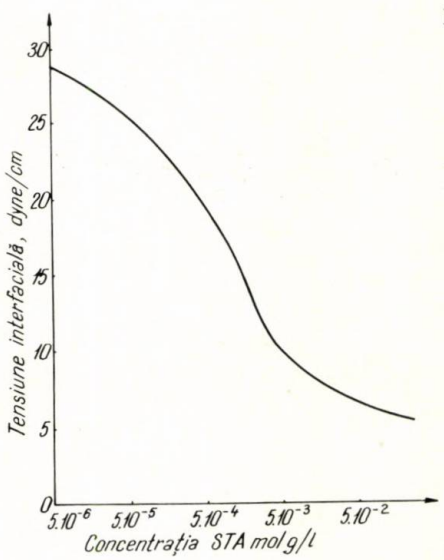


Fig. 5.

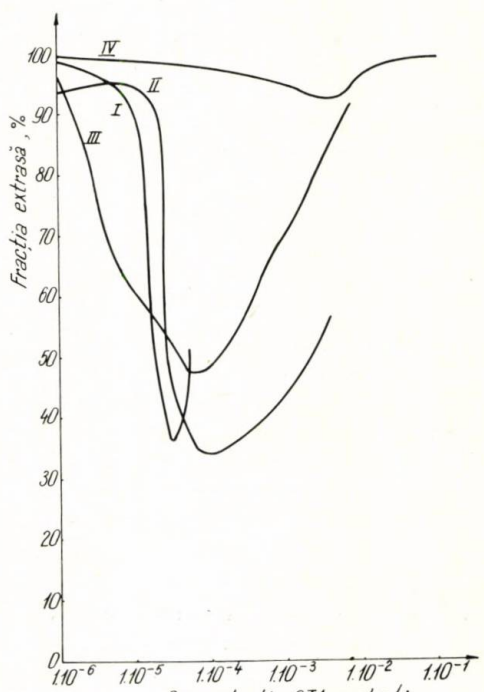


Fig. 6.

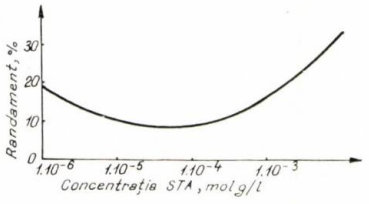


Fig. 7.

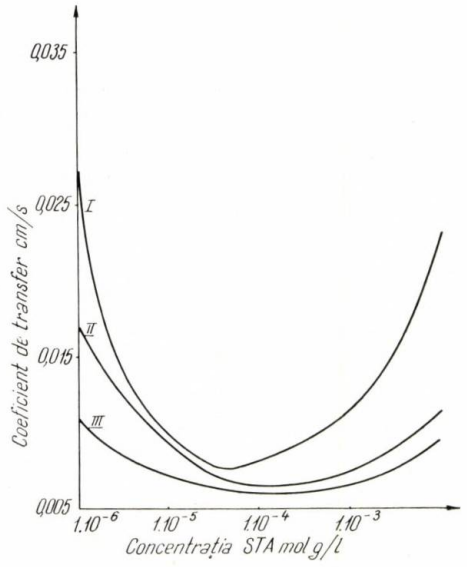


Fig. 8.

în continuare, cînd se va trata mecanismul acestui efect.

c) *Dependența efectelor de capăt de concentrația substanței superficial-active*

Deoarece în cercetările anterioare [14] nu s-a ținut seamă de cele trei perioade distincte prin care trece picătura, și anume: perioada de formare a picăturii, perioada parcurgerii coloanei de către picătură și perioada de coalescență în punctul de colectare, s-a considerat interesant să se cerceteze influența substanței superficial active asupra eficienței extracției în perioadele de formare și de coalescență a picăturii. Ponderea eficienței în aceste perioade (de formare și de coalescență) este cunoscută în literatură sub denumirea de „efecte de capăt", studiate doar pentru sisteme binare în absența substanțelor capilar active [39—42]. Evaluarea efectelor de capăt în prezența unei substanțe capilar-active s-a făcut printr-un procedeu de extrapolare grafică, după cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [16], din valoarea eficienței extracției pentru coloane cu înălțime din ce în ce mai mică, extrapolîndu-se pentru înălțimea nulă a coloanei de extracție. Prin acest procedeu s-a reușit să se obțină valoarea efectelor de capăt în funcție de concentrația agentului, reprezentate grafic prin curba din figura 7.

Se constată încă din perioada de formare a picăturii o influență deosebit de puternică a substanței superficial active asupra eficienței extracției care variază asemenea unei curbe cu minim.

d) *Dependența coeficientului total de transfer de concentrația substanței superficial active*

Avînd valoarea efectelor de capăt s-a putut calcula concentrația solutului în picătură la baza coloanei de extracție C_0, în momentul desprinderii picăturii de capilar. Cunoscînd concentrația finală a solutului în picătura C_t, după trecerea ei prin coloană, precum și diametrul picăturii d și tipul de parcurgere a coloanei de o picătură t și aplicînd formula lui G a r n e r și S k e l l a n d [10]:

$$K = \frac{d}{6\,t} \ln \frac{C_0}{C_t},$$

se calculează valoarea coeficientului total de transfer de masă K.

Variația acestui coeficient de transfer cu concentrația agentului s-a reprezentat grafic în figura 8, obținîndu-se aceleași curbe cu minim, ceea ce dovedește un mecanism asemănător de acțiune a substanței superficial active, atît în perioada de formare și în cea de parcurgere a coloanei de picătură, cît și în perioada de coalescență a picăturilor.

Mecanismul influenței substanței superficial-active în extracția prin picături

Explicația acestei variații nemonotone a vitezei de transfer de masă cu concentrația substanței superficial active trebuie legată de existența unor efecte de tip M a r a n g o n i [5, 6] la interfață, în imediata ei vecinătate. Se cunoaște faptul că apariția unor zone cu tensiune interfacială diferită, datorate fie variațiilor de concentrație, și de temperatură, fie prezenței unei substanțe superficial active la interfața dintre două faze, duce la apariția unui gradient de tensiune interfacială. Acest gradient de tensiune interfacială, creează o forță tangențială care imprimă interfeței o mișcare din punctele cu tensiune interfacială scăzută către punctele cu tensiune interfacială ridicată. Aceste mișcări ale interfeței, cunoscute sub numele de efect Marangoni, au o consecință deosebit de însemnată asupra transferului de materie, intensificîndu-l sau reducîndu-l.

În cazul ridicării unei picături din care se transferă un solut printr-o fază apoasă continuă, în lipsa substanței superficial active, mișcările interfeței au următorul sens: datorită frecărilor interfeței picăturii cu faza continuă, curenții de convecție ce iau naștere pun în mișcare interfața din partea ei frontală către partea posterioară. Aceste mișcări ale interfeței, ce se continuă și în interiorul picăturii sub forma bine cunoscută a inelelor lui Hadamar [36], produc o reînnoire continuă a interfeței picăturii în solut. Ca urmare a acestora apar un gradient de concentrație a solutului la interfață și, respectiv, un gradient de tensiune interfacială care întreține această mișcare a interfeței și intensifică transferul de masă. Acest transfer de masă sporit, datorat turbulenței interfaciale se produce cu predilecție prin polii picăturii, după cum s-a evidențiat prin fotografierea picăturilor în tehnica S c h l i e r e n [7, 37, 38], ducînd, practic, la valori mult mai mari ale coeficienților de transfer față de

Tabela 1

COMPARAȚIE ÎNTRE VALORILE CONCENTRAȚIEI SUPERFICIALE DE SATURAȚIE Γ′ȘI CONCENTRAȚIA SUPERFICIALĂ CALCULATĂ CU FORMULA GIBBS

Substanța superficial activă	Secțiunea grupării active A°	C_s min., mol/cm³	σ_0, dine/cm³	σ_{min}, dine/cm	Diametru pic. cm	Γ′, mol/cm²	Γ, mol/cm²	Γ′/Γ
Hexadecilsulfat de sodiu	20,5	$5\cdot10^{-8}$	30,1	17,3	0,45	$16,4\cdot10^{-11}$	$4\cdot10^{-11}$	4,1
Dodecilsulfat de sodiu	20,5	$9\cdot10^{-8}$	30,1	9,0	0,51	$20,8\cdot10^{-11}$	$5\cdot10^{-11}$	4,2
Clorură de N-dodecilpirimidină	17,9*	$8,4\cdot10^{-8}$	30,1	23,6	6,52	$8,1\cdot10^{-10}$	$1,5\cdot10^{-10}$	5,4
Alcool cetilic	2,9*	$5\cdot10^{-6}$	30,1	25,1	6,49	$4,3\cdot10^{-9}$	$2,1\cdot10^{-9}$	20,5

* Valori aproximative, obținute din distanțele interatomice ale grupării active.

valorile calculate, admițînd mecanismul transferului difuzional, preconizat de teoria celor două filme a lui Lewis și Whitman [1].

În prezența unei substanțe superficial-active solubile numai într-una din fazele sistemului, peste acest efect Marangoni datorat solutului, se suprapune un nou efect Maragoni, datorat substanței superficial active, și anume: substanța superficial-activă difuzează din volumul fazei în care se află dizolvată și se adsoarbe la interfață, orientîndu-se cu gruparea activă către faza apoasă și cu lanțul hidrocarbonat către faza organică. În prezența unor concentrații mici de substanțe superficial-active, adsorbția ei la interfață fiind mică și neuniformă (acumulîndu-se cu predilecție în partea posterioară a picăturii), ia naștere un gradient mare de tensiune interfacială, datorat substanței superficial-active. Acest gradient creează o forță tangențială ce tinde să miște interfața din punctele cu tensiune interfacială scăzută (partea posterioară a picăturii) către punctele cu tensiune interfacială ridicată (partea frontală) și deci inițiază o mișcare a interfeței în sens contrar mișcării inițiate de solut. Ca urmare se produce o frînare a mișcării inițiale pe care o avusese interfața în lipsa substanței superficial-active și, deci, o reducere a vitezei de transfer de masă a solutului. Dacă concentrația substanței superficial-active crește, interfața tinzînd să se satureze în molecule superficial-active, gradientul tensiunii interfaciale datorat substanței superficial-active scade, tinzînd la zero și, deci, scade și coeficientul de frînare a mișcărilor inițiale ale interfeței inițiate de solut. Ca urmare viteza de transfer a solutului începe să crească, tinzînd la saturația totală a interfeței în molecule superficial active, să-și recapete valorile avute în absența substanței superficial active, mobilitatea interfeței fiind cea inițială.

Mecanismul propus exclude mecanismul stratului barier a lui Terjesen [11], deoarece acest mecanism admite că minimul transferului de masă are loc cînd interfața este complet saturată în substanță superficial-activă. Aplicînd ecuația lui Gibbs,

$$\Gamma = -\frac{1}{RT}\cdot\frac{d\sigma}{d\ln C_s} = -\frac{1}{RT}\cdot\frac{\sigma_0-\sigma_{min}}{\ln C_{smin}}$$

în care:

R este constanta generală a gazelor;
T — temperatura absolută;
σ_0 — tensiunea interfacială în absența substanței capilar-active;

oricăruia dintre sistemele cercetate în această lucrare, în condițiile tensiunii interfaciale σ_{min} și ale concentrației substanței superficial active, C_{smin} corespunzătoare minimului, se obține o concentrație superficială Γ mult mai redusă decît concentrația superficială corespunzătoare saturației Γ′. Această concentrație de saturație Γ′ s-a putut calcula prin raportarea ariei picăturii πd^2 la valoarea secțiunii transversale a grupării active A, conținută în substanța superficial-activă:

$$\Gamma' = \frac{\pi d^2}{AN},$$

în care:

d este diametrul picăturii;
N — numărul lui Avogadro.

Din tabela 1 se vede că în cazul hexadecilsulfatului de sodiu și ale dodecilsulfatului de sodiu, concentrația superficială corespunzătoare minimului de transfer Γ este ceva mai puțin de 1/4 din concentrația de saturație Γ′ și deci teoria stratului barier nu își găsește o confirmare practică.

Mecanismul propus se bazează într-o oarecare măsură pe teoria hidrodinamică a lui Levici [22], admițînd, ca și această teorie, importanța modificărilor condițiilor hidrodinamice pentru transferul de masă. Spre deosebire însă de teoria hidrodinamică a lui Levici, mecanismul propus ține seamă și de creșterea vitezei de transfer de masă care are loc după atingerea minimului vitezei de transfer în condițiile unor concentrații mai mari ($c_s > 1.10^{-4}$ M) de substanță superficial-activă, explicînd această creștere prin anularea gradientului de tensiune interfacială al substanței superficial-active, ca urmare a saturării interfeței în moleculele ei.

Spre deosebire de Levici, care consideră că este posibilă reducerea vitezei de transfer de masă sub influența substanțelor superficial-active numai în condițiile unor numere Reynolds mult mai mici ca unitatea, datele experimentale obținute în această serie de lucrări [14, 16, 25] atestă o puternică influență a substanțelor superficial-active într-un domeniu mult mai vast de numere Reynolds ($0 < Re < 1\,000$), cuprinzînd deci regimul hidrodinamic utilizat curent în practica extracției.

Din datele obținute se deduce importanța teoretică și practică a acestui efect pentru operațiile de separare bazate pe difuzie, cum sînt extracția, absorbția sau distilarea.

Bibliografie

1. Lewis, W. K. şi Whitman, W. C. În: Ind. Eng. Chem, **16**, 1922, p. 1 215 şi **31**, 1935, p. 365.
2. Higbie, R. În: Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. **31**, 1935, p. 365.
3. Dankwerts, P. V. În: Ind. Eng. Chem., **43**, 1951, p. 1 460.
4. Toor, V. şi Marchello, J. În: A. I. Ch. E. Journal, **4**, 1958, p. 97.
5. Marangoni, C. În: Ann. Physick. **143**, 1871, p. 337 citat de Scriven, L. E. şi Sternling, C. V. În: Nature, **187**, 1960, p. 186.
6. Sternling, C. V. şi Scriven, L. E. În: A. T. Ch. E. Journal, **5**, 1959, p. 514.
7. Sawistowski, H. şi Goltz, G. E. În: Trans. Inst. Chem. Engng. **41**, 1963, p. 174.
8. Olander, D. R. şi Reddy, L. B. În: Chem. Eng. Sci., **19**, 1964, p. 67.
9. Garner, F. H. şi Skelland, A.H.P., În: Chem. Eng. Sci., **4**, 1955, p. 149.
10. Garner, F. H. şi Skelland, A. H. P. În: Ind. Eng. Sci., **46**, 1954, p. 1 255, **48**, 1956, p. 56.
11. Lindland, K. P. şi Terjesen, S. G. În: Chem. Eng. Sci. **1**, 1956, p. 1.
12. Boye-Christensen, G. şi Terjesen, S. G. În: Chem. Eng. Sci., **7**, 1957, p. 222 şi **9**, 1959, p. 225.
13. Thorsen, T. şi Terjesen, S. G. În: Chem., Eng. Sci. **17**, 1962, p. 137.
14. Bejan, C. În: Bul. Inst. Politehnic. Buc., **31**, 1969, p. 35.
15. West, F. B., Robinson, P. A. Morgenthaler, A. C. Beck, J.T.R. şi Mc. Gregor, K. În: Ind. Eng. Chem., **43**, 1951, p. 234.
16. Bejan, C. şi Ruckenstein, E. În: Rev. Chim. Buc., **21**, 1970, p. 27.
17. Cullen, E. J. şi Davidson, J. F. În: Chem. Eng. Sci., **7**, 1957, p. 222 şi **9**, 1959, p. 225.
18. Francis, R. G. şi Berg, J. G. În: Chem. Eng. Sci., **22**, 1967, p. 27.
19. West, F. B., Hamerton, A. I., Chong, A. T. şi Thomas, T. K. În: Eng. Chem., **44**, 1957, p. 625.
20. Rideal, E. K. Surface Chemistry. Ed. Cambridge. Univ. Press, 1930.
21. Davies, Y. T. şi Rideal, E. K. Interfacial Phenomena. Ed. Akad. Press, New York, 1963.
22. Levici, V. G. Hidrodinamica fizico-chimică. Ed. Izdatelstvo Akad. Nauk S.S.S.R., Moscova, 1966.
23. Rukenstein, E. În: Rev. Chim. Buc. **9**, 1959, p. 500; **11**, 1967, p. 1 427; **15**, 1967, p. 39.
24. Rukenstein, E. În: Chem. Eng. Sci, **19**, 1964, p. 131 şi **10**, 1959, p. 22.
25. Bejan, C. În: Bul. Inst. Polit. 1970 — sub tipar.
26. Farmer, W. S. În: Oak Ridge National Laboratories unclassfied report O R N L 635, 1950, citat de Garner, F. H. şi Skelland, A. H. P. Ind. Eng. Chem. **48**, 1956, p. 56.
27. Volpicelli, G. şi Massimilla, L. În: La chemica e l'industria, **41**, 1959, p. 497 şi **45**, 1963, p. 405.
28. Brucik, K. J. şi Newman, R. G. În: J. Colloid. Sci., **9**, 1954, p. 102.
29. Angelescu, E., Nicolescu, A. şi Bărbulescu, Em. În: Stud. Cercet. Chim. Acad. Buc., **2**, 1961, p. 357.
30. Emmert, R. E. şi Pigford, R. L. În: Chem. Engng. Progress, **50**, 1954, p. 87.
31. Ziemmanski, A. S. şi Lessard, R. R. În: Proc. Design. Develop. **8**, 1969, p. 69.
32. Ternowskaya, A. N. şi Belopolski, A. P. În: Zhur. Phis. Khim., **24**, 1950, p. 981 şi **26**, 1952, p. 1 090.
33. Mirev, D., Elenkov, D. şi Balarew, H. În: Izv. Him. Inst. Blg. Acad., **8**, 1961, p. 73.
34. Cadorniga, R. C. În: Il. Farmaco Ed. Pr., **17**, 1962, p. 646.
35. Margolis, J. T. În: J. Am. Pharm. Ass. Sci. Ed., **45**, 1956, p. 370 şi **43**, 1954, p. 27.
36. Hadamard, J. În: C. R. Acad. Sci. Paris, 152, 1911, p. 1 735, citat de Davies Y. T. şi Rideal, E. K. Interfacial Phenomena Ed. Akad. Press, New-York, 1963.
37. Sawistowski, H. În: Chem. Eng. Sci., **21**, 1966, p. 1 109.
38. Fujinawa, K., Nakaike, Y. şi Kurihara, T. În: Kagaku Kogaku Guma Univ., **22**, 1958, p. 420.
39. Heertjes, P. M. şi De Nie, L. H. În: Chem. Eng. Sci. **21**, 1966, p. 755.
40. Popovich, A. T., Jervies, R. E. şi Trass, O. În: Chem. Eng. Sci., **19**, 1967, p. 357.
41. Narasinga, R., Kumar, R. şi Kulbor, N. R. În: Chem. Eng. Sci., **21**, 1966, p. 867.
42. Prince, H. M. În: J. Colloid Sci., **18**, 1963, p. 178.

BREVETE

Brevet nr. 52 130

Înregistrat: 20.03.1969 — Cl.: 12 q; 14.03 C.I.B.: C 07 c

Publicat: 21.03.1970 — C.Z.U.: 547 562.1

Titular: **Grupul Industrial de petrochimie-Borzeşti, Uzina de cauciuc sintetic, oraş Gheorghe Gheorghiu-Dej**

Autori: ing. Victor Iacob
ing. Ion Anton

Titlul: **Procedeu şi instalaţie pentru obţinerea fenolului brut şi a acetonei brute din amestecul de reacţie rezultat la descompunerea hidroperoxidului de cumen**

Invenţia se referă la un procedeu şi la o instalaţie pentru separarea fenolului brut şi a acetonei brute din amestecul de acetonă, apă, hidrocarburi (cumen, metilstiren, butilbenzen, etilbenzen etc.), fenol, dimetilfenilcarbinol, cumilfenol, răşini etc. rezultat la descompunerea hidroperoxidului de cumen, în vederea obţinerii fenolului purificat prin distilare extractivă şi a acetonei purificate.

Procedeul descris asigură obţinerea fenolului brut şi a acetonei brute de calitate corespunzătoare purificării lor ulterioare. În cazul fenolului separarea se realizează prin distilare extractivă şi preluare ca produs secundar, iar în cazul acetonei prin tratare cu soluţie NaOH 20% şi preluare ca produs lateral în fază lichidă.

Într-o primă coloană se realizează îndepărtarea integrală a apei împreună cu acetonă, introducîndu-se în alimentarea coloanei o cantitate suplimentară de hidrocarburi (cumen, metilstiren) încît să se formeze, ca produs de vîrf, un azeotrop cumen — metilstiren — apă — acetonă, cu punct minim de fierbere. Din acest azeotrop se separă, prin rectificare într-o a doua coloană acetona brută, de hidrocarburi şi de apă. Din produsul de blaz al primei coloane se separă apoi, într-o singură coloană, atît produsele uşoare de fenol, cît şi fenolul de acetofenonă şi produşi grei. Fenolul brut este preluat ca produs lateral în faza lichidă.

Brevet nr. 52 233

Înregistrat: 13. V.1966 — C.l.: 12 0, 11

Publicat: 19.III.1970 — C.I.B.: C 07 c

Titular: **Institutul „Petrochim"-Ploieşti** — C.Z.U.: 547.485.8

Autori: dr. ing. Ion Ghejan,
ing. Teodor Petruc,
ing. Cornel Rotaru

Titlul: **Procedeu şi instalaţie pentru obţinerea acidului adipic**

Invenţia se referă la un procedeu şi o instalaţie de obţinere a acidului adipic din ciclohexanol, ciclohexanonă, din amestecul acestora sau din produsele rezultate prin oxidarea cu aer a ciclohexanului.

Procedeul de obţinere a acidului adipic prin oxidarea ciclohexanolului în două trepte cu acid azotic, în prezenţă de oxigen sau aer, prezintă dezavantajul de a nu permite un control eficient al temperaturii în zona de reacţie ceea ce favorizează apariţia unor reacţii secundare.

Pentru îndepărtarea acestor dezavantaje în invenţia de faţă este descris un procedeu, în care materia primă este supusă unei preoxidări prin contactare în contracurent cu gazele de reacţie şi cu 0,5—2 părţi lichid mumă, faţă de substanţa organică, într-un preoxidator. Urmează apoi faza de oxidare propriu-zisă într-o cameră de reacţie prevăzută cu agitator şi un sistem de preluare a căldurii, cu acid azotic introdus în curentul de recirculare a produselor de reacţie.

Procedeul şi instalaţia, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— permite preluarea căldurii de reacţie concomitent cu absorbţia oxizilor de azot;

— realizează o reducere a consumului de acid azotic prin uniformizarea temperaturii în reactor;

— prin utilizarea unei materii prime cu 5—10% umiditate se evită îngheţarea ciclohexanolului în conducte.

P. N. Ştefănescu, Martha Iliescu şi I. Oprean

ASPECTE TEHNICO-ECONOMICE CU PRIVIRE LA PRODUCŢIA DE CARBID PE PLAN MONDIAL

Carbidul este considerat, fapt bine cunoscut, ca unul dintre produsele importante ale industriei chimice anorganice. El serveşte la prepararea cianamidei de calciu şi mai ales a acetilenei, aceasta fiind utilizată în industria chimică şi a prelucrării metalelor (sudură şi tăiere).

Descoperit la jumătatea secolului trecut de către Davy, a început să fie fabricat pe scară industrială abia în 1895, în S.U.A. Producţia sa cunoaşte o evoluţie susţinută, datorită în special cererii de acetilenă.

Factorii conjuncturali care au determinat evoluţia pieţii acestui produs sînt:

— posibilitatea de aprovizionare cu materii prime şi cu energie electrică;

— perfecţionarea proceselor tehnologice;

— cererea de consum pentru acetilenă şi pentru cianamida de calciu.

Preponderenţa influenţei unuia sau a altuia dintre factorii menţionaţi a condus în ultimă instanţă la modificări apreciabile. În cele ce urmează se va analiza pe scurt fiecare dintre aceştia.

Posibilitatea de aprovizionare cu materii prime şi cu energie electrică

Materiile prime utilizate la fabricarea carbidului sînt varul (respectiv piatra de var) şi cărbunele (mangal, cocs sau antracit). Pentru majoritatea ţărilor producătoare de carbid, existenţa unor surse de piatră de var nu constituie o problemă. Obţinerea pietrei, sortarea şi transportul sînt însă probleme deosebit de importante, atît sub aspectul costurilor, cît şi sub cel al volumului de derulat. În general, transformarea calcarului în var se face în cadrul uzinei producătoare de carbid, întreprinderile fiind şi posesoarele exploatărilor de piatră.

Existenţa materiilor prime sau a posibilităţilor de aprovizionare în condiţii avantajoase a favorizat dezvoltarea industriei carbidului în unele ţări, ca R. F. a Germaniei, Japonia, Franţa etc. Totodată a contribuit la impulsionarea producţiei şi dispunerea de energie electrică la costuri minime. O problemă de viitor care stă în atenţia producătorilor de carbid este găsirea unor agenţi reducători organici mai activi decît cărbunele. În acest sens ar prezenta interes obţinerea carbidului prin reacţia varului cu unele hidrocarburi, de exemplu ca metanul sau propanul.

Perfecţionarea proceselor tehnologice

Perfecţionările survenite în construcţia cuptoarelor de diverse tipuri, mecanizarea şi automatizarea operaţiilor de alimentare şi de descărcare, precum şi controlul procesului au determinat în final, scăderi importante ale preţului de cost. Se poate aminti, de asemenea, în acest sens influenţa pe care o joacă creşterea capacităţilor de producţie.

Factorii enumeraţi au un rol deosebit de important în stimularea producţiei la un moment dat. În cazul în care costurile de producţie se situează la un anumit nivel, care face mai convenabil importul produsului, se poate ajunge la închiderea unor uzine.

Cererea de consum pentru acetilenă şi pentru cianamida de calciu

Pînă în anul 1945 întreaga cantitate de acetilenă consumată pe plan mondial era obţinută din carbid. Ca atare producţia de carbid depindea direct de consumul de acetilenă. După această dată, ca urmare a influenţelor diverşilor factori, s-au produs modificări atît în ceea ce priveşte structura consumului de acetilenă, cît şi posibilitatea obţinerii acesteia. Pe lîngă faptul că, o cantitate tot mai mare de acetilenă a început să fie obţinută din ţiţei în detrimentul carbidului (circa 24% în 1963),industria chimică, unul dintre consumatorii importanţi (55%, în 1968) a început să renunţe la acetilenă în favoarea etilenei.

Toţi aceşti factori, precum şi criza din industria extractivă a cărbunelui au dus în cele din urmă la o modificare a producţiei de carbid. Trasînd curbele de creştere pe plan mondial a producţiei de cărbune şi a celei de carbid, se constată o asemănare, acestea prezentînd o evoluţie paralelă. Ca urmare a acestor considerente de ordin tehnico-economic, *producţia şi capacităţile de producţie* a carbidului au prezentat o perioadă de stagnare şi chiar de regres în unele dintre principalele ţări producătoare, îndeosebi în ţările capitaliste dezvoltate.

Pe plan mondial producţia de carbid a sporit aproape continuu pînă în anul 1966, an care marchează de altfel şi nivelul maxim (9,4 miliarde t) atins de producţia de carbid. După acest an, se înregistrează pe plan mondial o uşoară scădere, de ordinul a circa 100 mii t anual.

Pe întreaga perioadă 1960—1968, ritmul de creştere mediu anual al producţiei a fost de 2,3%, faţă de 3,4%, în anii 1960 — 1966.

Corespunzător restrîngerii sferei de consum a carbidului, capacităţile de producţie ale principalelor ţări producătoare s-au restrîns, sau au rămas la acelaşi nivel, în timp ce gradul lor de utilizare a scăzut de la 90—95%, în perioada 1955—1960, la circa 80—85%, după 1966.

Producţia de carbid este concentrată în proporţie de peste 60% în ţările capitaliste dezvoltate, dintre

care primele trei producătoare sînt Japonia, R. F. a Germaniei și S.U.A., care dețin împreună 38% din producția mondială. Dacă la acestea se adaugă și producția R.D.G. care, în 1968 era al doilea producător pe plan mondial, după Japonia, aceste patru țări însumează 52% din producția totală.

Deși țările capitaliste dezvoltate și țările socialiste dețin partea covîrșitoare a producției mondiale de carbid, țările în curs de dezvoltare avînd o participare neînsemnată (3,2%), evoluția producției în aceste două grupe de țări a fost diferită. În țările capitaliste dezvoltate ea a marcat, după cum s-a amintit, un punct maxim în anii 1965—1967, urmînd o tendință de descreștere, care se menține și în prezent, în timp ce în țările socialiste, în ansamblu, producția de carbid a crescut continuu pînă în anul 1968. S.U.A., Japonia și Europa Occidentală reprezintă principalele zone producătoare și în același timp și consumatoare de carbid.

Japonia, primul producător de carbid pe plan mondial, deține 18,8% din producția totală. Spre deosebire de S.U.A. și de R. F. a Germaniei, în

Tabela 1

EVOLUȚIA PRODUCȚIEI DE CARBID PE PLAN MONDIAL ȘI ÎN PRINCIPALELE ȚĂRI PRODUCĂTOARE [10] (mii t)

	1960	1964	1965	1966	1967	1968
TOTAL MONDIAL	7 700	9 160	9 110	9 400	9 300	9 225
din care:						
S.U.A.	991	1 027	966	965	828	833
Japonia	1 210	1 760	1 623	1 705	1 770	1 738
Europa Occidentală	2 575	3 000	3 050	3 050	2 872	2 760
Piața comună	2 020	2 266	2 250	2 256	2 120	1 970
R.F. a Germaniei	1 101	1 160	1 039	1 023	970	920
Franța	448	586	602	612	573	500
Italia	292	338	341	335	335	295
Olanda	54	51	50	61	57	57
Belgia	125	131	220	225	...	...
AELS	470	588	630	620	530	500
Anglia	216	300	283	250	200	171
Norvegia	58	...	145	139	156	175
Suedia	79	...	105	107	111	76
Alte țări vest europene	83	144	170	173	222	290
Spania	76	137	163	164	215	268
Țări socialiste	2 305	2 890	3 000	3 200	3 340	3 400
din care:						
U.R.S.S.	430	550	500	600	...	...
R.D.G.	923	1 160	1 193	1 249	1 308	1 335
R.P.Polonă	320	430	488	511	518	522
R. S. Cehoslovacă	104	135	...	...	...	...
R.P.Ungară	13	15	15	19	19	...
R. P. Bulgaria	22	27	31	45	...	...
R.S.F.I.	73	91	105	112	121	...

Japonia producția de carbid s-a menținut pînă în 1968, la un nivel susținut, depășind, cu excepția anului 1965, 1,7 mil. t. După 1968 a intervenit însă o reducere a producției; în 1969 aceasta a fost de 1515 mii t, determinată de o restrîngere a investițiilor în acest domeniu, de la 3,9 mil. dolari, în anul financiar 1968, la 2,5 mil. dolari, în 1969, și, conform prevederilor, numai 1,4 mil. dolari, pentru anul 1970.

Evoluînd pe o linie aproape paralelă cu cea a consumului, producția S.U.A. și a R. F. a Germaniei a atins nivelul maxim în 1964, adică cu 2 ani înainte ca producția mondială să fi atins acest nivel. Explicația constă în aceea că aceste țări, avînd o puternică industrie petrochimică, au trecut mai rapid la înlocuirea acetilenei din carbid cu acetilenă produsă pe cale petrochimică.

Producția de carbid a S.U.A. s-a redus continuu începînd cu 1964, astfel încît în 1969 ea a reprezentat numai 81% din producția anului 1964. Această tendință de scădere va continua și după 1970, producția planificată pentru anul 1970 fiind de 820 mii t.

Europa Occidentală deține, în ansamblu, 30% din producția mondială de carbid, pondere pe care și-a menținut-o pe întreaga perioadă 1960—1968. Ceea ce este caracteristic țărilor europene este faptul că în majoritate, producția lor de carbid este destinată consumului intern, care în unele cazuri, de exemplu în Anglia, Italia și R. F. a Germaniei, este completat prin import. Obținerea de carbid din import la prețuri mai avantajoase decît cele ale producției interne, influențate de costul energiei electrice, a fost încă un motiv care a dus la restrîngerea producției în aceste țări.

Piața comună concentrează și în prezent partea majoritară a producției europene de carbid, deși aceasta s-a redus de la 3/4 în 1960, la circa 2/3 în 1968, ca urmare a scăderii producției în toate țările membre. Restrîngerea cu circa 25% a producției în R. F. a Germaniei și în Franța, principalele țări europene producătoare de carbid, a avut o influență deosebită.

Țările membre AELS dețin numai un sfert din producția de carbid a Europei Occidentale și, cu excepția Norvegiei și a Danemarcei, se încadrează în tendința comună de reducere a producției în ultimii ani. În aceste două țări menționate producția a urmat o linie ascendentă, fiind stimulată atît de disponibilitățile de energie electrică la prețuri reduse, cît și de o cerere constantă la export, producția acestor țări fiind destinată în mai mică măsură consumului intern.

Dintre celelalte țări capitaliste europene se remarcă Spania, cu o producție continuu ascendentă, de circa 270 mii t, ocupînd în 1968 locul al patrulea în Europa de Vest, după R. F. a Germaniei, Franța și Italia. Țările socialiste s-au caracterizat printr-o sporire continuă a producției de carbid, ceea ce a dus la mărirea cotei lor de participare în producția mondială, de la 30% în 1960, la 33% în 1965 și la aproape 37% în 1968.

Dintre țările socialiste, principalele producătoare de carbid sînt R.D.G., cu o producție de peste 1,3 mil. t, ocupînd locul al doilea pe plan mondial, U.R.S.S. și Polonia avînd, în 1968, o producție de peste 500 mii t. Alături de acestea, trebuie menționată existența unor țări socialiste, ca Iugoslavia, Cehoslovacia, care, deși produc anual sub 150 mii t fiecare, influențează piața europeană prin exportul lor de carbid.

Țările socialiste din Asia realizează o producție de circa 400 mii t carbid pe an, cu contribuția aproape

exclusivă a R. P. Chineze și, în mai mică măsură (circa 20—25 mii t), a R. P. D. Coreene.

În ceea ce privește țările în curs de dezvoltare, s-a arătat că acestea au o importanță minoră în producția mondială de carbid, producția lor fiind estimată, în prezent, la circa 300—350 mii t anual. Numai cîteva dintre aceste țări produc peste 30 mii t și din acestea se pot cita Brazilia și India. Mai produc mici cantități (sub 10 mii t) Chile, Venezuela și Israel.

Consumul mondial de carbid

Fiind un factor decisiv al evoluției producției, consumul mondial de carbid a urmat o linie paralelă cu a acesteia, reflectînd tendințele conjuncturale ale pieței acestui produs. Nivelul maxim al consumului de carbid a fost atins în 1966 (9,3 mil. t), după care restrîngerea sferei de consum, atît în industria chimică, cît și la producția de acetilenă, a dus la o scădere a consumului de circa —1,7% anual. După 1968 cuantumul consumului mondial de carbid s-a redus sub 9 mil. t, adică sub nivelul anului 1963. Pentru anul 1969 consumul de carbid a fost de aproximativ 8 850 mii t.

Repartizarea consumului pe principalele zone consumatoare oferă o imagine similară cu cea a producției, dat fiind faptul, că principalele țări producătoare sînt în același timp și cele mai importante consumatoare de carbid. Singura modificare în ceea ce privește mărimea cotelor ce revine celor trei grupe de țări (țări capitaliste dezvoltate, țări socialiste și țări în curs de dezvoltare) este aceea că ponderea țărilor capitaliste dezvoltate în tabloul mondial a fost, în 1968, cu 2% mai mare la consum decît la producție (respectiv 62%), în defavoarea țărilor socialiste (34%).

Țările în curs de dezvoltare dețin un procent de 4% în consumul mondial, cu 0,8% mai mare decît la producție, reflectînd un oarecare deficit pe ansamblul acestor țări.

Datorită faptului că în principalele țări consumatoare (S.U.A., Japonia, țările Europei Occidentale) evoluția consumului a fost aproape identică cu cea a producției, nu se va face o descriere a acesteia.

Atît în țările amintite anterior, în care consumul se situează la un nivel aproximativ egal cu cel al producției, deficitul sau excedentul de producție fiind mai mic de 10 mii t, cît și în țările în care consumul se situează la un nivel superior producției, fiind completat din import (Italia, Anglia și Olanda), evoluția consumului a fost, în general, aceeași cunoscînd o perioadă de ascensiune pînă în 1966—1967, urmată de o tendință de reducere.

Aceeași evoluție a avut-o și consumul de carbid în unele țări în care cererea internă reprezintă sub 50% din producție, restul fiind destinat exportului (de exemplu Belgia și Norvegia).

Încadrîndu-se în tendința generală, dar cu modificări mai reduse de la un an la altul, consumul total al țărilor socialiste a depășit, începînd cu anul 1966, nivelul de 3 mil. t anual. Deși acest an reprezintă și în cazul țărilor socialiste atingerea punctului maxim al consumului de carbid, scăderile ulterioare sînt mult mai puțin importante decît în cazul țărilor capitaliste dezvoltate, reprezentînd sub 1% din consumul anual.

Dintre țările socialiste europene se reliefează în calitate de consumatori importanți de carbid: R.D.G., U.R.S.S., Polonia și Cehoslovacia. În unele dintre aceste țări, cum sînt R.D.G. și Polonia, la care se adaugă și alți consumatori mai puțin importanți, dar cu o oarecare influență pe piața europeană a carbidului, consumul a evoluat pe o linie ascendentă pînă în anul 1968. Spre deosebire de acestea, în U.R.S.S. Cehoslovacia și Ungaria, a avut loc, în ultimii ani, o restrîngere a consumului de carbid.

Tabela 2

EVOLUȚIA CONSUMULUI DE CARBID PE PLAN MONDIAL ȘI ÎN PRINCIPALELE ȚĂRI CONSUMATOARE, [10] mii t

	1960	1964	1965	2366	1967	1968
TOTAL MONDIAL	7 650	9 110	9 050	9 300	9 180	9 000
din care:						
S.U.A.	992	1 033	1 000	930	900	910
Japonia	1 210	1 767	1 640	1 689	1 750	1 700
Europa Occidentală	2 525	2 928	3 048	3 000	2 862	2 730
Piața comună	1 905	2 110	2 128	2 111	1 967	1 856
R.F. a Germaniei	1 101	1 053	1 044	1 034	962	927
Franța	384	563	580	574	549	480
Italia	288	344	351	350	357	309
Olanda	46	50	50	53	39	...
Belgia	86	...	103	...	...	...
AELS	530	663	740	705	655	590
Anglia	331	388	436	433	420	390
Norvegia	13	55	73	65	64	60
Suedia	72	90	...	...	...	...
Alte țări europene	90	155	180	185	240	285
Spania	71	134	160	163	211	266
Țări socialiste din care:	2 388	2 800	2 923	3 093	3 074	3 070
U.R.S.S.	...	585	602	714	...	...
R.D.G.	992	1 159	1 172	1 249	1 299	1 329
R.P.Polonă	292	410	424	425	434	438
R. S. Cehoslovacă	111	130	...	...	102	...
R. P. Ungaria	...	29	47	45	40	41
R. P. Bulgaria	26	55	...	...	...	...
R.S.F.I.	40	53	52	59	58	60

Din punctul de vedere al raportului producției/consum, țările socialiste europene pot fi grupate astfel: țări în care consumul depășește producția, acestea apelînd la importuri de completare, cum sînt U.R.S.S., Ungaria și Bulgaria, și țări în care consumul se situează la un nivel inferior producției, lăsînd o cotă destul de importantă livrărilor externe. În asemenea situație se află Iugoslavia și Polonia. Un loc aparte îl ocupă R.D.G., care se situează și în cazul consumului pe locul al doilea în ierarhia mondială. Aici cererea internă a urmat fidel linia ascendentă a producției, cu numai cîteva mii de tone sub nivelul acesteia, lăsînd deci, un disponibil redus pentru export.

Consumul de carbid al țărilor socialiste din Asia a fost estimat la circa 300—320 mii t în 1968.

Principalele sectoare de utilizare a carbidului sînt: producția de acetilenă și fabricarea cianamidei de calciu.

Producția de acetilenă, căreia îi revine cea mai mare parte a consumului de carbid, este îndreptată spre două direcții principale: pentru sinteze organice și pentru prelucrarea autogenă a metalelor.

Contribuția fiecăruia dintre aceste sectoare la realizarea consumului total de carbid s-a modificat în ultimii 20 de ani, după cum urmează:

Tabela 3

STRUCTURA CONSUMULUI DE CARBID

Domenii de utilizare	1936	1960	1965	1969
TOTAL	100	100	100	100
din care:				
acetilenă pentru sinteze	15	60	65	60
cianamidă de calciu	50	18	15	17
prelucrare autogenă	35	22	20	23

Deși pînă în anul 1965 producția de acetilenă pentru obținerea unor produse organice a deținut o pondere crescîndă în consumul de carbid, după acest an a urmat o reducere atît relativă, cît și absolută a consumului acestui sector. Reducerea a fost determinată, în principal, de înlocuirea în cea mai mare parte a acetilenei din carbid cu acetilena petrochimică sau cu etilena, la producția unor monomeri sau a unor produse intermediare: clorura de vinil, acetatul de vinil, acrilonitrilul, tricloretilena etc. De asemenea, acetilena a fost înlocuită prin propilenă, în procesul de fabricare a acrilonitrilului, și prin butadienă, la fabricarea cloroprenului. În aceste condiții, pentru 1969 s-a prevăzut un consum de aproximativ 5,3 mil. t carbid pentru obținerea de acetilenă utilizată în sintezele organice (circa 60% din total).

Corespunzător scăderii ponderii acestui sector în consumul total de carbid, cota ce revine celorlalte două sectoare a înregistrat începînd cu 1965 o ușoară creștere, deși cuantumul cererii în aceste două domenii a rămas aproximativ același: 1,4—1,5 mil. t pentru cianamida de calciu și 1,8—1,95 mil. t pentru prelucrarea autogenă a metalelor.

Pentru anul în curs se poate estima o ușoară creștere a importanței acestui ultim sector, ca urmare a unor noi utilizări ale carbidului în industria siderurgică, cum ar fi folosirea în turnătorie a carbidului pentru coborîrea punctului de topire sau folosirea la desulfurarea fontelor. În aceste condiții, consumul de carbid pentru prelucrarea metalelor a depășit în 1969—1970 cifra de 2 mil. t (23% din consumul mondial), ceea ce ar reprezenta nivelul maxim al cererii de carbid pentru aceste utilizări.

Comerțul internațional cu carbid

Din analiza producției și a consumului de carbid, rezultă că, deoarece principalele țări producătoare sînt în același timp și cele mai importante consumatoare pentru acest produs, volumul schimburilor externe este relativ redus, deținînd o cotă puțin importantă în producție.

Urmărind evoluția ponderii comerțului în producția de carbid, se constată că pînă în 1965 aceasta a scăzut sub influența unor tendințe contradictorii: pe de o parte, construirea de capacități de producție în vederea asigurării din resurse interne a unui consum în creștere, în principalele țări consumatoare, și, pe de altă parte, restrîngerea acestui consum, ceea ce a făcut ca și țările deficitare să renunțe la o parte din aprovizionările externe. Astfel, dacă în perioada 1920—1930, procentul comerțului exterior față de producție a fost în medie de 8%, în 1936 el a scăzut la 7%, iar în 1964, la 4,2%. După 1965, se constată o ușoară creștere a acestui procent, determinată atît de restrîngerea producției de carbid, în general, mai ales în acele țări cu o cotă importantă de participare la producția mondială (S.U.A., R. F. a Germaniei, Japonia, R.D.G.), cît și de reducerea mai rapidă a producției decît a consumului într-o serie de țări care au fost astfel obligate să recurgă la importuri sporite. În această situație se află Anglia, U.R.S.S. și Italia.

La creșterea volumului absolut al comerțului cu carbid a mai contribuit și majorarea livrărilor pe piața externă a unor țări exportatoare, care, deși nu se numără printre marile producătoare, realizează totuși o producție anuală superioară necesarului pentru consumul intern, cum sînt: Norvegia, Polonia și Iugoslavia. În consecință ponderea exportului în producție, pe plan mondial, a evoluat după anul 1965, astfel:

1965	1966	1967	1968
4,7%	5,0%	5,7%	5,8%

Volumul actual al comerțului internațional cu carbid este de aproximativ 540 mii t, pentru export, și de circa 510 mii t, la import, diferența reprezentînd cantitățile neînregistrate sau aflate în tranzit.

Exportul mondial de carbid

Acesta a cunoscut, în perioada 1960—1968, o creștere continuă, dar cu sporuri anuale destul de modeste, de ordinul a 40—60 mii t, ceea ce reprezintă un ritm mediu anual de creștere de 5,5%.

După cum s-a arătat, țările situate pe primele locuri în producție au un rol neînsemnat în export. În ultimii șase ani Japonia, S.U.A. și R.D.G. au exportat împreună numai 2,5% din volumul anual al exportului mondial. Europa Occidentală deține aproape o treime din exportul mondial de carbid (175 mii t în 1968), realizat în proporție de 30% prin aportul Pieții comune și 70% prin aportul țărilor AELS.

Exportul total al Pieței comune a cunoscut o reducere considerabilă între anii 1960 și 1965 (la mai puțin de jumătate), reflectînd o creștere a consumului intern în țările membre. După 1966, s-a realizat o majorare și o stabilizare la un nivel mediu de 65—70 mii t prin contribuția exporturilor Franței, Belgiei și Olandei.

Țările membre AELS sînt reprezentate la export în primul rînd de livrările externe ale Norvegiei, care deține 90% din exportul grupării respective, adică peste 100 mii t. Norvegia se situează în prezent pe primul loc ca exportator de carbid și în ceea ce privește cota deținută de export în producție (58%).

Cu excepția Suediei, care livrează anual 10—12 mii t carbid, celelalte țări membre AELS nu sînt exportatoare.

Țările socialiste, avînd un export de 275 mii t în 1968, dețin în prezent mai mult de jumătate din exportul mondial.

Principalii exportatori sînt țările socialiste europene, și anume Polonia (15,6% din totalul mondial), și Iugoslavia, cu o cotă de 13% din acest total.

Evoluția continuu ascendentă a livrărilor țărilor socialiste în ansamblu a făcut ca ponderea exportului în producția acestor țări să crească de la 5,2%, în 1960, la 8,3%, în 1967, pentru ca apoi să scadă, în 1968, la 8%, ca urmare a stagnării exportului în Polonia.

În afară de aceste zone principale exportatoare, mai trebuie menționat exportul de ordinul a cîtorva zeci de mii de tone al R. P. Chineze , al R.S.A. și al Canadei.

Importul de carbid pe plan mondial

Acesta a avut, de asemenea, o evoluție ascendentă, înregistrînd un ritm mediu anual de creștere de 5,4% între anii 1960 și 1968. De remarcat faptul că în prima parte a perioadei analizate importul de carbid a sporit destul de lent (cu numai 15 mii t, între 1960 și 1964), pentru ca între 1965 și 1967 să urmeze sporuri importante de la un an la altul (circa 50—60 mii t), situație determinată de faptul că pentru o serie de țări consumatoare aprovizionările de pe piața externă au devenit mai rentabile decît producția proprie.

În anul 1968 importul de carbid a scăzut brusc, reflectînd o restrîngere a consumului în majoritatea țărilor.

Principalele zone importatoare sînt, ca și la export, Europa Occidentală și țările socialiste europene, deținînd împreună 87,3% din importul mondial.

Anglia, primul importator de carbid din lume, cu un volum de circa 200 mii t anual, deține 38% din importul mondial și 80% din importul total al Europei Occidentale.

Fenomenul de orientare tot mai accentuată spre aprovizionarea din exterior, în defavoarea producției proprii, este evident în cazul acestei țări, unde costul ridicat al energiei electrice face ca prețul carbidului din producția internă să fie concurat de produsul importat la prețuri mai convenabile. Ca urmare, cota de participare a importului în totalul consumului intern, în Anglia, s-a majorat de la 29%, în 1965, la 50% în 1968.

Alte țări importatoare vest-europene, de mai mică importanță, sînt: Italia (circa 15—20 mii t anual), Austria și Danemarca (10—12 mii t anual), Finlanda, Grecia și Turcia (cu cîte 3—4 mii t anual).

Dintre țările socialiste, U.R.S.S. este cel mai de seamă importator, ocupînd locul al doilea în Europa, cu un volum de import, care în perioada 1965—1968 s-a situat între limitele de 100—114 mii t pe an. Ponderea importului în consumul intern a fost în mod constant de circa 15,5—16,0%.

Celelalte țări socialiste europene importatoare (Ungaria, Bulgaria și Cehoslovacia) totalizează un import de circa 50—60 mii t, cu o ușoară tendință de scădere în ultimii ani.

Țările în curs de dezvoltare nu importă cantități însemnate de carbid. Volumul total al importului acestor țări se ridică la circa 365—370 mii t, adică 6% din importul mondial. În general, aprovizionările individuale ale țărilor respective sînt reduse, de ordinul a cîtorva mii de tone anual. Astfel India importă 4—5 mii t, Iranul 2—4 mii t, Israelul 2—2,5 mii t.

Tabela 4

EVOLUȚIA EXPORTULUI DE CARBID PE PLAN MONDIAL ȘI ÎN PRINCIPALELE ȚĂRI EXPORTATOARE [10] (mii t)

	1960	1964	1965	1966	1967	1968
TOTAL MONDIAL	350,0	388,0	430,0	474,0	536,0	538,0
din care:						
S.U.A.	3,9	4,3	...	5,1	5,0	...
Japonia	5,1	...	6,9	10,6	...	13,0
Europa Occidentală	155,0	130,0	125,0	148,0	177,0	186,5
Piața comună	80,0	37,0	36,3	61,2	70,0	67,1
R.F. a Germaniei	3,0	4,2	2,3	2,2	11,4	2,3
Franța	63,1	24,6	23,5	38,1	23,8	19,8
Italia	4,4	4,5	0,6	1,0	0,6	0,2
Olanda	7,6	1,7	1,9	7,9	19,2	28,8
Belgia	...	2,0	8,0	12,0	15,0	...
AELS	72,0	88,5	83,1	85,8	103,0	117,0
Anglia	0,6	0,5	0,7	0,6	0,6	0,6
Suedia	18,8	14,2	7,2	9,4	9,1	12,7
Norvegia	45,0	72,3	71,8	73,8	91,4	102,0
Spania	2,7	3,7	4,9	1,5	3,8	2,4
Țări socialiste	120,0	165,0	215,0	240,0	280,0	275,0
din care:						
R.D.G.	...	...	2,0	...	9,2	6,3
Polonia	...	37,9	64,4	86,2	84,0	84,1
R.S.F.I.	...	39,0	53,0	52,5	63,2	69,1

Tabela 5

EVOLUȚIA IMPORTULUI DE CARBID PE PLAN MONDIAL ȘI ÎN PRINCIPALELE ȚĂRI IMPORTATOARE [10] mii t

	1960	1964	1965	1966	1967	1968
TOTAL MONDIAL	335,5	350,0	410,0	465,0	526,0	509,0
din care:						
S.U.A.	4,9	10,9	9,5	18,3	7,6	6,2
Europa Occidentală	142,6	151,1	194,7	254,6	282,8	245,8
Piața comună	5,4	18,8	29,8	32,9	26,5	22,6
R.F. a Germaniei	3,9	6,1	7,6	12,7	2,7	8,4
Franța	—	—	1,0	—	—	—
Italia	0,6	10,6	19,9	20,0	22,9	14,0
Olanda	0,3	1,4	0,4	—	0,9	0,2
Belgia	0,6	0,7	0,9	0,2	—	—
AELS	131,2	122,7	157,3	215,0	249,6	215,8
din care:						
Anglia	116,5	92,7	126,8	183,8	220,7	194,2
Danemarca	8,5	9,4	10,2	9,8	9,7	...
Austria	5,8	13,6	13,3	12,4	10,2	11,6
Alte țări:						
Finlanda	1,2	3,7	1,2	1,2	1,4	3,4
Grecia	2,9	3,9	4,1	4,0	3,0	3,8
Venezuela	2,3	2,0	3,8	2,7	2,8	3,0
Israel	...	0,2	2,5	2,4	2,2	...
Iran	1,0	1,0	1,2	1,8	4,3	2,4
India	6,0	3,5	...	4,3	...	...
Țări socialiste	145,0	140,0	160,0	165,0	180,0	200,0
din care:						
— U.R.S.S.	96,0	85,2	101,8	113,9	110,0	103,0

Descoperirea de noi rezerve de țiței și gaze, precum și crearea pe această bază a unei industrii petrochimice proprii în majoritatea acestor țări vor duce la o restrîngere a necesarului de carbid.

Din cele arătate rezultă că schimburile comerciale internaționale cu carbid dețin o importanță redusă în comerțul mondial, atît din punctul de vedere al volumului absolut, cît și ca sferă de extindere. În general, comerțul cu carbid are un caracter local și nu intercontinental, desfășurîndu-se în interiorul continentelor. Livrările de la un continent la altul sînt puțin frecvente și se rezumă la cantități mici.

Europa concentrează volumul cel mai important al comerțului cu carbid, care, după cum am arătat, este orientat dinspre țările nordice și unele țări socialiste către Anglia, U.R.S.S. și spre celelalte țări deficitare.

Nivelul schimburilor comerciale cu carbid în cadrul celorlalte continente se ridică la numai cîteva zeci de mii de tone, fiind orientat, de asemenea, dinspre țările producătoare către cele deficitare; schimburile reciproce sînt întîmplătoare.

În ultimii doi ani, restrîngerea sferei comerțului cu carbid și accentuarea dificultăților unor țări exportatoare s-au manifestat mai puternic ca urmare a reducerii importurilor țărilor deficitare și a creării unui excedent sporit în țările exportatoare, unde restrîngerea consumului intern a lăsat o marjă tot mai mare livrărilor externe. Această situație care caracterizează piața mondială a carbidului a determinat o anumită instabilitate a prețurilor carbidului, luînd în considerare o perioadă mai îndelungată. Deși în cursul anului 1969 acestea s-au menținut aproximativ la același nivel, față de nivelul din 1968 s-a înregistrat o scădere de 8—10%.

În prezent (septembrie 1970), prețurile interne de gros pentru carbidul tehnic în loturi de 5 t, practicate în S.U.A. și pe principalele piețe europene sînt următoarele [11, 12]:

Țara:	S.U.A.	Belgia	Franța	R.F.G.	Olanda,	Italia,	Anglia
dolari/t:	171,4	99,2	101,4	105,8	88,2	116,8	110,9

Ținînd seama de conjunctura actuală a pieții carbidului, se poate presupune că în viitorul apropiat se va manifesta o tendință de scădere a prețurilor acestui produs și apariția unor dificultăți tot mai mari pentru exportatori, ca urmare a restrîngerii progresive a sferei importatorilor.

Perspectivele pieței mondiale a carbidului în perioada 1970—1975

Factorul direct de care se poate corela evoluția producției mondiale de carbid este cererea de consum. Deși date statistice complete sînt mai puțin disponibile, se poate considera că producătorii de carbid au încercat și au reușit în bună parte să urmeze îndeaproape evoluția cererii de consum, iar tendințele acesteia sînt reflectate suficient în însuși ritmul de creștere a producției de carbid, în diferite perioade de timp.

Astfel, ritmul mediu anual de creștere a producției de carbid a fost următorul:

1936—1950	1950—1960	1960—1968
4,3%	7,3%	2,3%

Industria chimică a consumat, în intervalul 1960—1970, circa 78% din acetilena produsă pe plan mondial, determinînd, în final, evoluția producției acesteia.

Trendul manifestat pînă în prezent, de înlocuirea acetilenei obținute din carbid cu cea petrochimică și din gaz metan, se accentuează cu o intensitate crescîndă în viitor; totodată se constată și renunțarea la utilizarea acetilenei în favoarea etilenei.

În perioada 1960—1970 s-au construit capacități de acetilenă petrochimică însumînd numai în Europa 1 128 mii t/an, ceea ce ar corespunde la circa 3 700 mii t carbid. În aceeași perioadă capacitățile de carbid noi construite au fost de aproximativ 1 300 mii t, din care 2/3 în țările socialiste. Cu titlu comparativ se menționează faptul că în cazul în care nu s-ar fi construit instalații de acetilenă petrochimică, pentru satisfacerea consumului, producția mondială de carbid actuală ar fi trebuit să fie de circa 13 000 mii t/an.

Pe plan mondial, în viitorii 5 ani, consumul de carbid va prezenta următoarele tendințe:

— carbidul utilizat la fabricarea acetilenei necesară sintezelor organice va avea, față de anul 1965, o scădere cu 15—20%;

— folosirea carbidului la obținerea cianamidei va cunoaște, de asemenea, o diminuare, apreciată în mărime absolută ca fiind egală cu cea a anului 1965—1966, ca urmare a înlocuirii cianamidei cu uree la fabricarea melaminei;

— carbidul utilizat pentru prelucrarea autogenă a metalelor se va situa în continuare la nivelul actual în țările dezvoltate, spre deosebire de o ușoară creștere în țările socialiste și în țările în curs de dezvoltare.

Ca atare, se estimează că în anul 1975 perspectivele consumului mondial de carbid se vor prezenta astfel:

Tabela 6

	Consum carbid	
	mil. t	pondere, %
Sinteza organică	4,8—5,0	59
Cianamidă de calciu	1,2—1,3	15
Prelucrare autogenă	2,0—2,1	26
Total:	8,0—8,4	100

Estimările făcute pe baza extrapolării statistice sînt cu puțin mai mari decît cifrele menționate anterior, însă dacă se ține seama de o marjă specifică acestor estimații, se pot considera ca limită superioară a acestor previziuni.

Bibliografie

1. * * * Le marché des produits chimiques, O.N.U., 1969.
2. Dicher, V. În: Rev. Chim. nr. 2, 1967, p. 93.
3. Klöckner, H. În: Chemische Industrie, **10**, 1966, p. 617.
4. Feldmann, K. În: Chem. Ing. Technik, nr. 4, 1969, p. 199.
5. * * * Brevet britanic nr. 994 162/1965.
6. Hristea, I. H., Carbidul, C.D.I.C.P., 1970.
7. Lupan, Șt., Indicatori tehnico-economici I.D.T., 1969.
8. * * * Future Chemical Growth Patterns, N.Y., 1964.
9. * * * Future European Chemical Growth Patterns, N.Y., 1966.
10. * * * Chemical Product Data, London, 1969.
11. * * * European Chemical News, **4**, sept. 1970.
12. * * * Oil Paint and Drug Reporter, 3, oct. 1966 și 31 aug. 1970.

I. Petrariu, O. Petreuş, A. Carpov, C. Luca şi M. Dima

DEGRADAREA UNOR SCHIMBĂTORI DE ANIONI CU GRUPE CUATERNARE DE AMONIU ÎN MEDII ALCALINE ŞI OXIDANTE*

Lucrările din literatura de specialitate referitoare la stabilitatea chimică a schimbătorilor de anioni în soluţii apoase, alcoolice, alcaline sau oxidante nu au abordat toate aspectele degradării chimice [1—15].

În ultimul timp, un accent deosebit s-a pus pe alegerea justă a tipurilor de schimbători de anioni pentru diferite aplicaţii practice. Caracteristicile fizico-chimice specifice diferitelor tipuri de schimbători de anioni sînt în funcţie de natura copolimerului reticulat, de grupările ionogene, precum şi de dispunerea acestora în reţeaua macromoleculară.

Este cunoscut faptul că în timpul exploatării are loc o schimbare a proprietăţilor fizice şi chimice, a schimbătorilor de anioni, ceea ce duce la pierderea parţială sau totală a capacităţii lor de schimb. Acest proces de uzură, concomitent cu degradări mecanice, este semnalat în literatura de specialitate sub denumirea de îmbătrînirea anioniţilor [6].

Procesul îmbătrînirii schimbătorilor de anioni se datoreşte, mai multor factori, dintre care se pot cita utilizarea de soluţii concentrate alcaline sau oxidante, variaţii brusce de *p*H, exploatarea lor la temperaturi necorespunzătoare, adsorbţia ireversibilă de substanţe organice etc.

Articolul îşi propune să studieze comportarea în medii alcaline şi oxidante a doi schimbători de anioni cu grupe cuaternare de amoniu de tip I (APB_1) şi tip II (APB_2), sintetizaţi de autori printr-o metodă descrisă anterior [12, 13]. Concomitent, s-a urmărit stabilitatea chimică în medii alcaline a unor tipuri de schimbători de anioni comerciali.

1. Partea experimentală

Schimbătorii de anioni APB_1 şi APB_2 au fost pregătiţi pentru degradare prin spălare într-o coloană cu apă distilată, apoi cu metanol încălzit la 40°C, pentru a îndepărta substanţele organice, şi, în sfîrşit, cu un exces de soluţie 4% HCl, pentru a trece anioniţii în întregime în formă de clor.

Degradarea în mediu alcalin s-a efectuat într-un balon de 100 ml prevăzut cu refrigerent ascendent în care s-au introdus 50 ml soluţie NaOH de o anumită concentraţie (2—10N). Întregul sistem a fost încălzit la o temperatură dată (40—100°C) şi într-un interval de timp bine stabilit (2—5 ore). Cînd temperatura propusă a fost atinsă, s-au introdus 0,5 g anionit. După terminarea reacţiei, probele de anioniţi au fost aduse într-o coloană cu placă poroasă, spălate cu apă distilată şi apoi cu un amestec apă : dioxan 1 :1, pentru îndepărtarea tuturor produşilor de descompunere şi apoi trecute în formă clor cu un exces de soluţie 4% HCl, pentru anioniţii APB_1 şi APB_2, sau cu un exces de soluţie 7% NaCl, pentru schimbătorii de ioni adsorbanţi comerciali. Excesul de ioni de clor a fost îndepărtat prin spălare cu metanol, pentru a evita hidroliza clorului din grupările slab bazice. Capacitatea de schimb totală a fost determinată prin trecerea peste anionit a unei soluţii de 4% H_2SO_4 şi prin măsurarea concentraţiei ionilor de clor dislocuiţi prin metoda potenţiometrică.

Capacităţile de schimb prezentate în această lucrare sînt date în mechiv/g de răşină uscată, cîntărită în formă de Cl^-, şi au fost determinate după o metodă indicată într-o lucrare anterioară [12].

Pentru aprecierea gradului de stabilitate chimică a anioniţilor luaţi în lucru s-a determinat capacitatea de schimb totală a acestora atît, înainte, cît şi după degradare.

Degradarea în mediu oxidant (HNO_3) s-a făcut după acelaşi procedeu şi a fost urmărită prin determinări asupra variaţiei capacităţilor de schimb şi prin analiza spectrală a anioniţilor degradaţi.

Determinarea calitativă a produşilor de degradare ai schimbătorilor de anioni puternic bazici APB_1 şi APB_2 în medii alcaline s-a efectuat atît pe cale chimică, cît şi spectral, aşa cum s-a arătat în cîteva lucrări anterioare [13, 14].

Analiza spectrală I.R. a fost efectuată cu un spectrofotometru UNICAM SP-200. Pregătirea probelor pentru analiză s-a făcut prin pastilare cu BrK.

Caracteristicile fizico-chimice ale anioniţilor puternic bazici APB_1 şi APB_2 şi a schimbătorilor de anioni adsorbanţi luaţi în lucru sînt date în tabela 1.

2. Rezultate şi discuţii

Degradarea în mediu alcalin s-a efectuat în soluţii concentrate de NaOH asupra anioniţilor de tip I (APB_1) şi de tip II (APB_2), conducînd la scăderea capacităţii de schimb totale, datorită, în principal, unei reacţii de dezaminare (1) şi, în al doilea rînd,

* Comunicare prezentată la cel de al 39-lea Congres de chimie industrială, 7—11 sept. 1970, Bucureşti.

Tabela 1

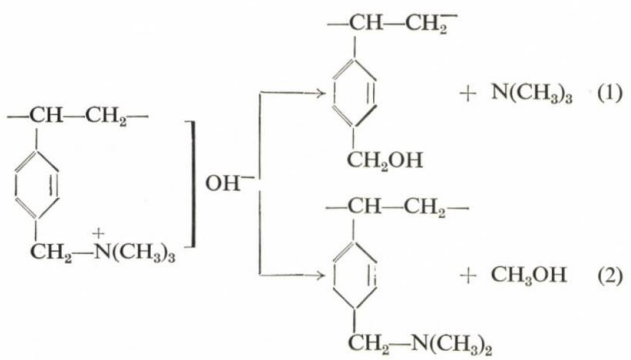
CARACTERISTICILE SCHIMBĂTORILOR DE ANIONI FOLOSIŢI LA DEGRADARE

Denumirea comercială	Simbolul folosit în text	Compoziţia chimică a copolimerului	Dimensiunea particulei, mm	Densitatea, g/ml	Domeniu, *p*H	Capacitatea totală determinată, mech/g
Anionit puternic bazic*	APB_1	Stiren + DVB gel, tip 1	0,3—0,4	0,8	1—14	4,08
Anionit puternic bazic*	APB_2	Stiren + DVB gel, tip 2	0,3—0,4	0,7	1—14	4,01
Amberilite IRA-900	A-IRA-900	Stiren + DVB poros, tip 1	0,3—0,8	0,67	1—14	4,17
Duolite A-140	D.A.-140	Stiren + DVB gel, tip 1	0,3—1,2	0,73	1—12	3,90
Lewatit MP-500 A	L.MP. 500 A	Anionit marcroporos puternic bazic	—	—	—	4,75
Permutit EHP	P-EHP	Stiren + DVB gel, tip 1	0,3—1,2	0,6—0,8	1—14	3,09
Permutit EHP-274	P-EHP 274	Stiren + DVB poros, tip 1	0,3—1,2	0,6—0,7	1—14	3,95
Amberlite IRA-401	A-IRA-401	Stiren + DVB gel, tip 1	0,3—0,8	0,69	1—14	3,13
Zerolit K-MP	Z-K. MP	Stiren + DVB poros, tip 1	0,3—1,2	0,73	1—14	2,46

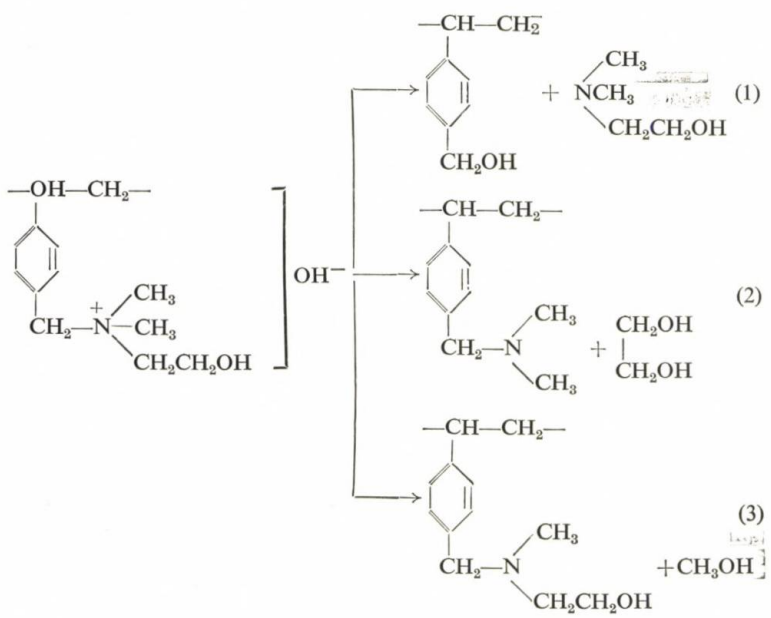
* Schimbători de anioni sintetizaţi în laboratorul nostru.

unei reacţii de dezalchilare (2 şi 3). Schematic reacţiile pot fi reprezentate astfel:

Pentru anionitul de tip I (APB_1) în mediu bazic:



Pentru anionitul de tip II (APB_2):



După cum rezultă din analiza produşilor de degradare, un rol principal îl are reacţia de dezaminare, întrucît aceasta conduce la polialcool benzilic, care nu mai posedă proprietăţi de schimb ionic. Pe de altă parte este cunoscut faptul că, o dată cu scăderea capacităţii de schimb, datorită grupărilor puternic bazice, creşte capacitatea de schimb slab bazică, întrucît o parte din grupările puternic bazice trec prin reacţia de dezalchilare în grupări slab bazice [5].

Degradările efectuate de autori, asupra anioniţilor APB_1 şi APB_2 cu soluţii de NaOH 2—10 N (fig. 1), la o temperatură variind între 40 şi 100°C (fig. 2) şi într-un interval de timp de 1—5 ore (fig. 3) arată că pierderile capacităţii de schimb sînt mai mari pentru anionitul de tip II, în raport cu cel de tip I. O altă serie de experienţe au fost întreprinse în scopul determinării stabilităţii chimice în soluţie de NaOH a anioniţilor comerciali indicaţi în tabela 1. În primul rînd s-a urmărit degradarea la 100°C timp de 5 ore în soluţie de NaOH 2—15 N (fig. 4). Din analiza datelor prezentate reiese că stabilitatea chimică a anioniţilor descreşte în seria:

P—EHP > D—A 140 > A—IRA 401 > > A—IRA 900 > L—MP 500 A > > P—EHP 274 > Z—KMP.

O altă serie de degradări s-a efectuat în soluţii de NaOH 10 N, timp de 5 ore, la temperaturi variind între 40 şi 100°C (fig. 5). În aceste condiţii stabilitatea chimică variază în seria:

P—EHP > A. IRA 401 > D—A 140 > > A—IRA 900 > L — MP 500A > > Z—KMP > P—EHP 274.

În acelaşi timp s-a urmărit şi stabilitatea chimică în soluţii de NaOH 10 N la 100°C, într-un interval de timp de contact variind între 2 şi 8 ore (fig. 6). În acest caz stabilitatea chimică variază în seria:

P—EHP > D—A 140 > A—IRA 401 > > A—IRA 900 > L—MP 500 A > > Z—KMP > P—EHP 274.

Calculînd pierderile de capacitate pentru concentraţiile 2—15 N la o temperatură cuprinsă între 40 şi 100°C şi într-un interval de timp de contact de 2—8 ore, se poate obţine următoarea serie, în ordinea stabilităţii lor chimice: P — EHP (6,40%) > A — IRA 401 (9,39%) > D — A 140 (10,21%) > A — IRA 900 (13,10%) > L — MP 500 A (21,63%) > P —

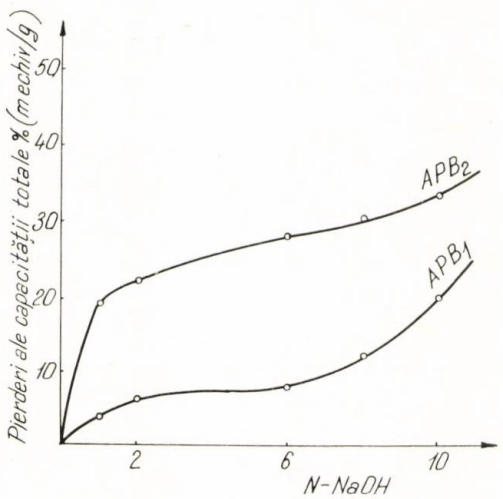


Fig. 1.

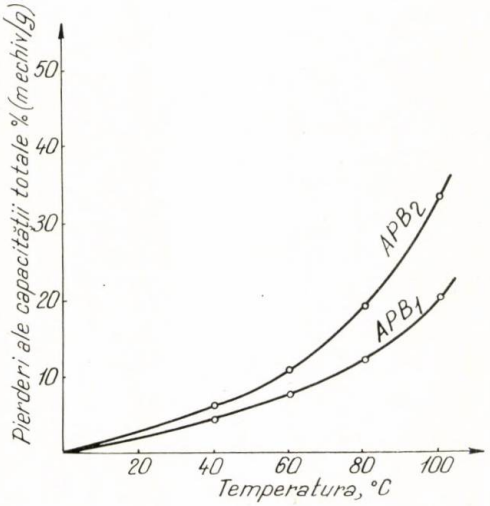


Fig. 2.

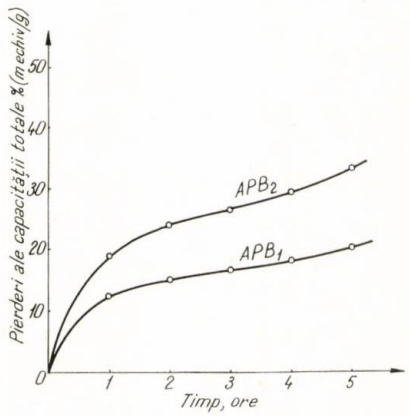


Fig. 3.

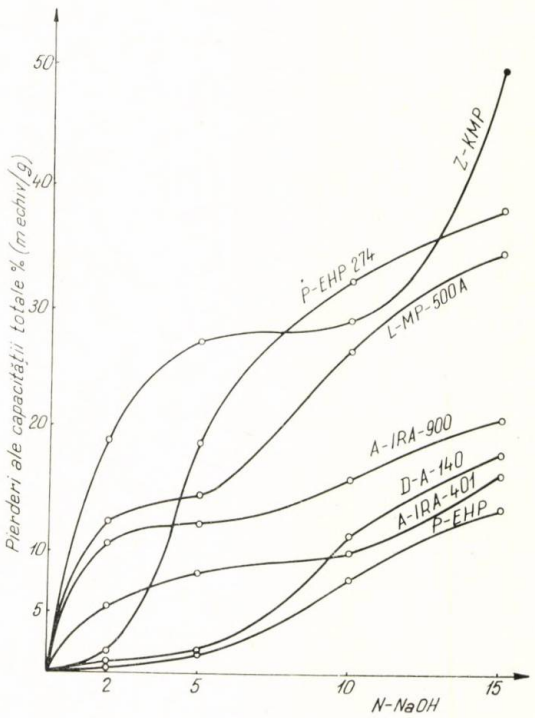


Fig. 4.

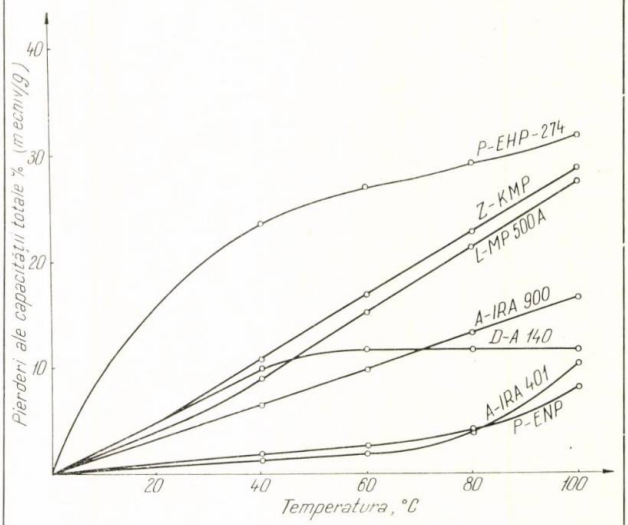


Fig. 5.

EHP 274 (25,65%) > Z — KMP (26,30%). De aici se trage concluzia că anioniții de tip gel (P — EHP, A — IRA 401 și D — A 140) prezintă o stabilitate chimică mai mare în comparație cu cei cu structură macroporoasă (A — IRA 900, L — MP 500 A, P — EHP 274 și Z — KMP). Explicația rezidă în faptul că, în cazul structurii macroporoase, accesibilitatea reactanților este mult mai mare, facilitînd degradarea.

O apreciere mai exactă asupra schimbătorilor de anioni comerciali nu poate fi făcută, întrucît nu se dispune de informații suficiente asupra naturii copolimerului care a servit la obținerea acestor

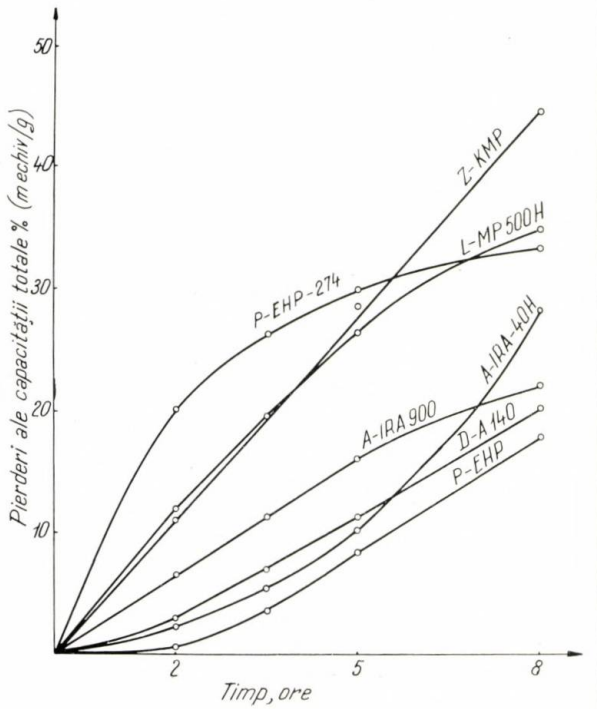


Fig. 6.

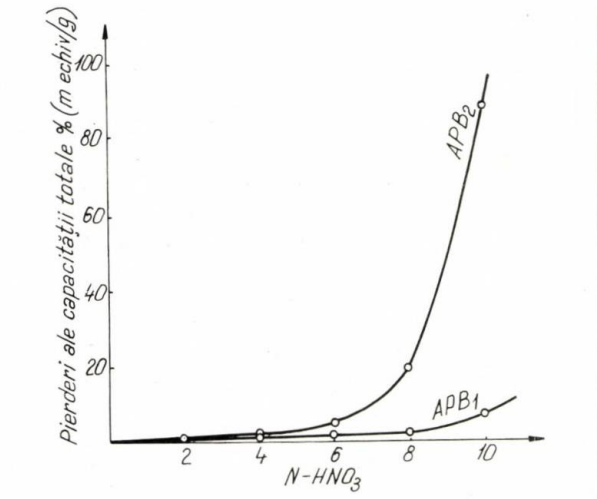


Fig. 7.

schimbători de anioni și, ca urmare, seria stabilităților chimice deduse de autori nu are decît o valoare relativă.

3. Degradarea în mediu oxidant

Efectuată cu NO_3H 2—10 N, la 80°C timp de 5 ore, degradarea în mediu oxidant duce la o scădere a capacității de schimb totale mai pronunțată la anionitul APB_2 în comparație cu APB_1. Din figura 7 reiese că anioniții citați arată o pierdere a capacității de schimb apropiată în intervalul de concentrație 0—6 N HNO_3. La concentrații mai mari, anionitul de tip II (APB_2) se dovedește mult mai instabil. Concomitent, s-au studiat și transformările structurale a acestor anioniți, prin confruntarea spectrelor I.R. ale schimbătorilor de ioni înainte și după degradarea lor cu o soluție de HNO_3 15 N, la 80°C, timp de 5 ore. S-a confirmat și pe această cale o stabilitate ridicată a anionitului de tip I față de cel de tip II. Astfel, la anionitul de tip I, spectrul I.R. al produsului nedegradat diferă foarte puțin de produsul degradat. De notat lărgirea benzii de absorbție care, de la 1 620 cm^{-1}, ajunge la bază la 1 710 cm^{-1}, ceea ce denotă existența unor grupe carboxilice în proporție mică. Spectrul anionitului de tip II degradat se deosebește net de cel nedegradat. Astfel, produsul degradat prezintă un maxim intens la 1 705 cm^{-1} și benzi de absorbție de intensitate medie între 2 400 și 2 750 cm^{-1}. Toate aceste benzi indică existența unor grupe carboxilice. Banda de absorbție de la 1 500 cm^{-1}, atribuită grupării azotului cuaternar [16], se micșorează în intensitate foarte mult, datorită eliminării de amină terțiară.

Apariția grupărilor carboxilice pe lanțul macromolecular a anionitului ar avea loc, probabil, în urma unei reacții de dezaminare, urmată de o reacție de oxidare a grupei CH_2 vecină nucleului benzenic, conducînd la un schimbător de anioni amfoter.

4. Concluzii

Din datele experimentale obținute se desprind următoarele concluzii:

S-a determinat stabilitatea chimică în medii alcaline și oxidante a anioniților de tip I și tip II, obținuți de autori în laborator.

S-au făcut constatări asupra stabilității chimice relative a unor schimbători de anioni adsorbanți comerciali.

S-a discutat mecanismul posibil de degradare atît în mediu alcalin, cît și în mediu oxidant.

Bibliografie

1. Wheaton, R. M. și Bauman, W. C. În: Ind. Eng. Chem., **43**, 1951, p. 1 088.
2. Meleshko, V. P., Chervinskaia, O. V., Romanov, M. N. și Izmailova, D. R. În: Zhur. priklad. Khim., **34**, 1957, p. 808.
3. Frisch, N. W. și Kunin, R. În: Ind. Eng. Chem., **49**, 1957, p. 1 365.
4. Paskov, A. B., Itkina, M. I., Batenina, N. V. și Linstgarten, E. I., În: Plast. Massî, **5**, 1961, p. 20.
5. Wilson, A. L. În: J. Appl. Chem., **11**, 1961, p. 151.
6. Davidov, A. L. Lisovina, G. M. În: Kolloid. Jurnal, **23**, 1961, p. 145.
7. Saburov, M. A., În: Jurnal Priklad. Khim., **12**, 1965, p. 2 666.
8. Polianski, N. G. și Saburov, M. A. În: Jurnal Priklad. Khim, **38**, 1965, p. 115.
9. Saburov, M. A. și Saldaze, K. M. În: Jurnal Priklad. Khim. **1**, 1966, p. 106.
10. Petrariu, I. și Štamberg, J. În: Coll. Czech. Chem. Comm. **32**, 1967, p. 798.
11. Konișeva, A. C., Morozova, N. M. și Olșanova, K. M. Sintez i svoistva ionoobmennih materialov. Ed. A. N. S.S.S.R., 1968, p. 115.
12. Petrariu, I., Luca, C. și Dima, M. În: Rev. de Chimie, **10**, 1968, p. 576.
13. Petrariu, I., Petrariu, P. și Luca, C. În: Mat. Plastice, **7**, 1970, p. 71.
14. Petrariu, I., Drăgan, S. și Petrariu, P. În: Rev. de Chim., **21**, 1970, p. 207.
15. Uță, F. Gh. — sub tipar.
16. Bellamy, L. J. The infra-red spectra of Complex molecules. Methuen-London, 1966.

PREMIUL NOBEL ÎN CHIMIE

Anul acesta se împlinesc 70 de ani de cînd s-a început decernarea unor premii pentru lucrări de fizică, chimie, fiziologie și medicină, literatură și pace din fondul lăsat prin testament de Alfred Nobel (1833—1896), chimistul danez care a descoperit dinamita.

În chimie, șirul laureaților începe în anul 1901 cu Iacobus H. Van't Hoff, pentru legile dinamicii chimice și presiunea osmotică în soluții, și cuprinde numele unui număr mare de savanți care și-au dedicat activitatea celor mai variate domenii ale chimiei, mai ales ale chimiei fizice, chimiei organice și biochimiei. În anul acesta, Academia regală de științe din Suedia a atribuit premiul Nobel pentru chimie 1970 profesorului Luis Federico Leloir pentru descoperirea nucleosid-zaharidelor și a rolului lor în biosinteza hidraților de carbon. Profesorul Leloir este argentinian, născut la Paris în 1906. Formația științifică o datorește în mare parte lui Bernardo Houssay (laureat al premiului Nobel pentru fiziologie și medicină — 1947, pentru studiul glandei pituitare), la care a lucrat la Buenos Aires, precum și lui Carl F. Cori (laureat al premiului Nobel pentru fiziologie și medicină — 1947, pentru metabolismul hidraților de carbon), la care a lucrat la Universitatea din Cambridge, la Saint-Louis. Și-a continuat apoi cercetările la New York. Astăzi, prof. Leloir este directorul Institutului pentru cercetări biochimice din Buenos-Aires și președintele Asociației panamericane a societăților de biochimie.

Prof. Leloir și-a consacrat cea mai mare parte din activitate cercetării rolului nucleosid-difosfat-zaharidelor în cursul sintezei glicogenului și a altor polizaharide. Lucrările sale au contribuit la cunoașterea actuală a mecanismului interconversiei monozaharidelor și al formării polizaharidelor prin transfer de monozaharidă de la molecule donore.

Încă din 1939, Cori, a realizat prima biosinteză *în vitor*, prin acțiunea *fosforilazei* asupra glucozei-1-fosfat, care are rol de donor. Însă rolul important pe care le au nucleosid-difosfo-zaharidele a fost indicat pentru prima dată de către prof. Leloir.

El a arătat că prima din cele patru etape care constituie sinteza polizaharidelor:

— sinteza moleculei „donoare" din zaharid-1-fosfat;

— modificarea donorului;

— reacția de transfer;

transpoziții ale polizaharidei formate; este o reacție de tipul:

nucleosid - trifosfat + zaharid-1-fosfat $\rightleftarrows$ $\rightleftarrows$ nucleosid-difosfat-zaharidă + fosfat anorganic, care poate fi catalizată de aproape 30 de enzime.

La nivelul nucleosid-difosfat-zaharidelor au loc apoi o serie de transformări în restul de zaharidă, ca, de exemplu, epimerizări, oxidări, reduceri, decarboxilări sau chiar introducerea unui rest de acid lactic sau adiția unor acizi aminați. Leloir a arătat, ca exemplu, epimerizarea poziției 4 la uridin-difosfat-D-glucoză cu formare de uridin-difosfat-galactoză, sau oxidarea, în poziția 6, a unei grupe-CH_2OH în-COOH. Din lucrările lui Leloir o importanță deosebită au cele cu privire la izolarea uridin-difosfat-glucozei și la încorporarea ei în glicogen, în prezența unei enzime din ficat de șobolan. Ele au dus la descoperirea formării unor catene de glucoză, legate în poziție α-1,4, prin transfer de la uridin-difosfat-glucoză, datorită enzimei *glicogen-sintetază* [1]. Cînd catenele cuprind 10 unități se produce o transferare a fragmentelor cu formare de legături în poziții 1,6, reacție catalizată de enzima „de ramificare" [2].

Studiind proprietățile glicogenului din ficat, Leloir a reușit să obțină un glicogen sintetic, cu masă moleculară ridicată, foarte asemănător celui natural, pornind fie de la glucoză-1-fosfat, *fosforilază* purificată și enzima „de ramificare", fie de la uridin-difosfat-glucoză (ca donor de glucoză), *glicogen sintetază* și enzima „de ramificare". Este interesant de remarcat faptul că profesorul Leloir însuși a reușit să atingă etape superioare din domeniul lui de cercetare. Astfel, de exemplu, după ce Leloir a realizat sinteza glicogenului, mulți cercetători din același domeniu au ajuns la concluzia că și amidonul este sintetizat în mod analog, fără însă să poată izola enzima respectivă. Pe baza observației că enzima mammaliană are o puternică afinitate pentru glicogen, prof. Leloir a dedus că și enzima amidonului ar trebui să fie atașată de granulele de amidon insolubil. Într-adevăr, izolînd și purificînd un precipitat de amidon, în condiții blînde, el a găsit că, suspendînd materialul într-o soluție de uridin-difosfat-glucoză radioactivă, trasorul a trecut în amidon.

Prof. Leloir a mai arătat că toate bazele găsite în acizi nucleici sînt implicate nu numai în metabolismul hidraților de carbon, la animale superioare, ci și la formarea unor structuri foarte complicate, cum sînt, de exemplu, celulele vegetale sau pereții bacteriilor.

Prin lucrările sale cu privire la biosinteza polizaharidelor animale, microbiene și vegetale, prof. Leloir a adus contribuții importante la dezvoltarea biochimiei moderne.

Cunoașterea faptului că nucleosid-zaharidele iau parte atît la interconversia resturilor de zaharide, cît și la formarea polizaharidelor este fundamentală pentru înțelegerea metabolismului hidraților de carbon.

---

[1] *uridin-difosfat-D-glucozo-glicogen-glucosil-transferaza.*
[2] *α-1,4-glucan-6-glicosil-transferază.*

Am reținut pentru dumnevoastră...

Problema asigurării cu materii prime a industriei oricărei țări constituie o problemă cheie în dezvoltarea economică a acelei țări. Această problemă este la fel de importantă atît pentru țările în curs de dezvoltare, cît și pentru cele puternic dezvoltate în care dezvoltarea economiei este condiționată de asigurarea industriei cu materii prime necesare.

În cele ce urmează se redau aspectele pe care le ridică această problemă în S.U.A. așa cum rezultă din articolul: „Statele Unite vor rămîne în urma Uniunii Sovietice în ceea ce privește materiile prime" publicat de Dr. Raymond Ewell, vicepreședinte pentru cercetări la Universitatea de Stat a New Yorkului, în revista Chemical Engineering News nr. 35/1970.

Pentru realizarea producției de bunuri materiale, industria din S.U.A. consumă cantități mari de materii prime minerale, ca: țițeiul, gazele naturale, minereuri de fier, cupru, nichel, aluminiu și altele, materii prime de natură vegetală, ca: lemnul, cauciucul natural, bumbacul și altele, și materii prime animale, ca: lîna, pielea etc.

Materiile prime extrase din oceane sînt, în prezent, limitate numai la extracția sării și la prepararea magneziului și bromului. Materiile prime minerale și cele de natură vegetală, cum sînt pădurile, au secătuit rapid în S.U.A. în ultimii 20 de ani. Din cele 36 de materii prime principale pentru industrie, numai 10 sînt asigurate de către Statele Unite prin resurse proprii, restul de 26 fiind asigurate parțial sau integral din import, ceea ce ridică probleme de ordin economic și politic deosebite. Această situație pune cu acuitate problema menținerii în perspectivă a actualului nivel de trai care, oricum, nu va mai cunoaște indicii de creștere actuali. După părerea autorului, în următorii 20—30 de ani nivelul de trai al cetățenilor Statelor Unite va începe să scadă sub cel actual. Rezervele de materii prime ale S.U.A. cunoscute, exprimate pe cap de locuitor sînt cu mult mai mici, în prezent, în raport cu acum douăzeci de ani. Dacă la această situație se mai adaugă creșterea populației din S.U.A. care este estimată în medie la 1% pe an, la nivelul anului 2000 populația Statelor Unite va atinge 275 milioane, declinul nivelului de trai al cetățeanului american este evident. În ceea ce privește dinamica de dezvoltare economică a Uniunii Sovietice și a Statelor Unite, poziția Statelor Unite devine din ce în ce mai precară în timp ce poziția Uniunii Sovietice devine din ce în ce mai puternică.

Din aceleași 36 de materii prime de bază Uniunea Sovietică importă numai șapte, asigurîndu-și din rezerve proprii 29 de materii prime, așa cum rezultă din tabela 1.

Tabela 1

U.R.S.S. Din resurse proprii	S.U.A. Din resurse proprii
Cărbune	Cărbune
Uraniu	Uraniu
Molibden	Molibden
Magneziu	Magneziu
Titan	Titan
Brom	Vanadiu
Sulf	Brom
Fosfați	Sulf
Bumbac	Fosfați
Minereu de fier	Bumbac
Cupru	
Plumb	*Din import*
Zinc	Minereu de fier
Nichel	Cupru
Cobalt	Plumb
Mercur	Zinc
Crom	Staniu
Mangan	Nichel
Tungsten	Cobalt
Argint	Mercur
Aur	Crom
Platină	Mangan
Diamante	Tungsten
Azbest	Argint
Potasiu	Aur
Țiței	Platin
Gaze naturale	Diamante
Cherestea	Bauxită
Celuloză	Azbest
	Fluoruri
Din import	Potasiu
Vanadiu	Țiței
Staniu	Gaze naturale
Bauxită	Piei de animale
Fluoruri	Lînă
Piei de animale	Celuloză
Lînă	Cherestea
Cauciuc natural	Cauciuc natural

În prezent, Uniunea Sovietică deține rezerve minerale și forestiere mult mai mari decît S.U.A., iar rezervele minerale ale U.R.S.S. sînt în continuă creștere prin descoperirea unor noi rezerve, în timp ce, cu numai două decenii în urmă, rezervele minerale ale S.U.A. erau mai mari decît cele ale U.R.S.S. Echivalarea acestor rezerve a apărut după părerea autorului articolului în jurul anului 1955, dată de la care rezervele S.U.A. scad continuu în timp ce în U.R.S.S. cresc continuu. În ceea ce privește rezervele forestiere, Uniunea Sovietică deține rezerve mai mari decît S.U.A. și Canada împreună. În perspectivă, ca urmare a amploarei ce s-a acordat în Uniunea Sovietică exploatărilor geologice și a unor teritorii vaste în curs de explorare în special în Siberia, se apreciază că resursele naturale ale Uniunii Sovietice vor crește, în timp ce cele ale Statelor Unite nu au nici o perspectivă de creștere. Ca urmare, pentru dezvoltarea economiei S.U.A., este necesară preluarea pe scară tot mai largă a unor materii prime din alte țări și, în special, din țările învecinate. Din acest punct de vedere se apreciază că într-o primă etapă Canada și Mexicul vor putea asigura o mare parte din materiile prime necesare industriei din S.U.A. Conform aprecierilor autorului perioada 1990—2000 Statele Unite nu vor mai putea ocupa primul loc în lume în ceea ce privește producția industrială dacă nu vor asigura o aprovizionare cu materii prime satisfăcătoare, fapt ce are implicații deosebite atît din punct de vedere economic, cît și politic.

Un alt aspect al întrecerii economice dintre cele două mari puteri industriale este, după părerea autorului, diferența dintre profilul producției celor două țări. Astfel, în timp ce în producția industrială a S.U.A., produsele de lux ocupă o pondere importantă, în cea a U.R.S.S., acestea nu au o aceeași pondere. Autorul se referă la un număr exagerat de aparate electrice cu utilizările cele mai variate, la producția de bărci cu motor, la echipamentul sportiv costisitor, la fabricarea de alimente instantanee, la producția de autovehicule pentru zăpadă, la cea de cosmetice dusă „ab absurdum", la construcția de locuințe individuale exagerat dotate, precum și la producția altor bunuri de utilitate discutabilă pentru care se consumă materii prime valoroase.

Industria sovietică este concentrată, după părerea aceluiași autor, pe o producție de materiale de bază: oțel, ciment, produse petroliere, îngrășăminte și bunuri de consum strict necesare. Se apreciază că în următorii 20 de ani, Uniunea Sovietică va depăși S.U.A. în ceea ce privește producția de produse de bază așa cum rezultă și din tabela 2.

Tabela 2

	1968		1980	
	S.U.A.	U.R.S.S.	S.U.A.	U.R.S.S.
Oţel, mil. t	120	107	150	170
Ciment, mil. t	68	88	85	125
Cărbune, mil. t	507	594	600	750
Ţiţei, mil. t	450	309	500	500
Gaze naturale, mrd. m^3	603	171	1 000	400

Cifrele din tabelă sînt controversate de unii specialişti în ceea ce priveşte volumul producţiei din S.U.A. în perspectivă. După un studiu publicat de Academia Naţională de Ştiinţe a Statelor Unite, volumul extracţiei de ţiţei va scade în S.U.A. la 330 mil. t în 1980 şi, respectiv, la 220 mil. t în anul 1990 la care mai trebuie adăugată producţia din Alaska estimată la 100—150 mil. t anual.

După părerea autorului ponderea economică a Uniunii Sovietice va creşte pe plan mondial şi datorită faptului că producţia acesteia este profilată pe dezvoltarea produselor de bază. În această situaţie autorul consideră necesar ca S.U.A. să ia toate măsurile posibile de ordin economic, diplomatic şi legislativ pentru a îmbunătăţi relaţiile comerciale cu următoarele ţări ce pot asigura necesarul de materii prime pentru: S.U.A., Canada, Mexic, Australia şi Noua Zeelandă, ţările Americii Latine, ţările din vestul Africii şi cu ţările vest europene.

Autorul apreciază că Australia şi Canada sînt de cea mai mare importanţă, resursele minerale existente în aceste ţări fiind pasibile de creştere în perspectivă, ca urmare a unor noi descoperiri. Aceeaşi opinie este formulată şi cu privire la ţările Americii Latine. În ceea ce priveşte Africa se afirmă că acest continent constituie probabil cea mai mare rezervă de materii prime a omenirii. O parte din ţările acestui continent livrează şi în prezent importante cantităţi de materii prime în S.U.A. Printre acestea figurează: Marocul, Liberia, Nigeria, Gabon, Congo, (Kinshasa), Zambia, Rodezia, Angola, Africa de Sud-vest şi Republica Sud-africană. Africa de vest a devenit în ultimul timp o importantă sursă de ţiţei, precum şi de alte materii prime minerale de bază. În această situaţie se află în mod deosebit Nigeria şi Angola. Africa de est prezintă, după părerea autorului, o importanţă redusă ca bază de materii prime, cu excepţia Mozambicului, pentru minereurile de tantal şi a Ugandei pentru minereurile de beriliu. În ceea ce priveşte Asia, deşi este cel mai mare continent, el prezintă din punctul de vedere al materiilor prime, cel mai mic interes pentru S.U.A. în măsura în care Canada, Australia, Mexicul, America de Sud şi Africa de vest îi pot asigura materiile prime necesare. Nu trebuie trecut cu vederea faptul că S.U.A. importă minereuri de staniu şi cauciuc natural din Indonezia, Malaezia şi Tailanda, minereuri de mangan, mică şi iută din India şi minereuri de cupru, copra şi cînepă din Filipine, precum şi ţiţei din Golful Persic. Se apreciază că la oricare din sursele actuale de aprovizionare cu materii prime din Asia, S.U.A. va putea renunţa în perspectivă, aprovizionîndu-se de pe alte continente cu excepţia ţiţeiului pentru care nevoile Statelor Unite în deceniul următor vor spori. Golful Persic este astăzi zona cu cea mai mare producţie de ţiţei din lume şi, totodată, cu cea mai mare rezervă de ţiţei cunoscută pînă în prezent în lume. În prezent S.U.A. importă circa 2% din necesarul său din Golful Persic, dar la nivelul anului 1980 va fi constrînsă să îşi asigure circa 30% din necesarul de atunci din golful Persic, necesar apreciat la circa 1 miliard de tone. Rezervele mondiale de ţiţei exprimate în milioane tone sînt indicate în tabela 3.

Din examinarea acestei tabele rezultă că la nivelul anului 1980 multe ţări vor fi nevoite să-şi asigure necesarul de ţiţei din Golful Persic. În această situaţie vor fi ţările europene, Japonia şi numeroase ţări asiatice. În prezent, din Golful Persic se alimentează ţările vest europene, Japonia şi cîteva ţări din Asia şi din estul Africii. În măsura în care nu se vor descoperi noi zăcăminte de ţiţei în Alaska, în Marea Nordului şi în nordul Africii, industria va fi obligată să se orienteze spre cărbuni, spre nisipuri bituminoase sau spre alte materii prime ce pot constitui surse de hidrocarburi.

Problema documentării în domeniul chimiei a căpătat în ultimii ani asemenea dimensiuni ca urmare a activităţii de cercetare ce se desfăşoară pe plan mondial

Tabela 3

	Producţie 1969	Rezerve 1969	Numărul de ani de rezervă la producţia din 1969
Golful Persic	604	42 600	71
S.U.A. şi Canada	508	6 400	13
U.R.S.S.	328	6 900	21
America Latină	252	3 950	16
Africa de Nord	217	6 550	30
Restul Africii	29	850	29
Restul Asiei	69	2 550	37
Europa	36	630	18
Australia	2	350	175
Total pe plan mondial	2 045	70 800	35

încît consultarea ei prin mijloacele obişnuite a devenit aproape imposibilă atunci cînd se urmăreşte depistarea tuturor datelor publicate în legătură cu o anumită problemă.

În prezent s-a ajuns la situaţia că nici revistele de referate să nu poată epuiza întregul volum de publicaţii ce apar în domeniul chimiei, iar numărul acestora creşte an de an. În anul 1969 revista de referate Chemical Abstracts a recenzat nu mai puţin de 261 000 articole din 12 000 de reviste, precum şi mii de brevete din 25 de ţări. Pentru asigurarea unui acces larg al specialiştilor la acest uriaş tezaur al omenirii pe care îl constituie documentarea tehnico-ştiinţifică apare necesitatea unei cooperări internaţionale pentru introducerea automaticii în acest domeniu.

Datorită faptului că în domeniul chimiei lucrările publicate conţin un foarte mare număr de date numerice relativ uşor de clasificat, precum şi numeroase formule pentru care există, de asemenea, posibilităţi de clasificare s-a emis necesitatea creării unei bănci de date care să fie ţinută în permanenţă la zi şi din care cu ajutorul calculatorului datele necesare să poată fi livrate într-un timp minim. După părerea unor specialişti realizarea unei asemenea bănci de date la nivelul actual al volumului de date pentru întregul domeniu al chimiei şi tehnologiei chimice nu este posibil şi ca atare este necesară realizarea unei cooperări internaţionale a unor bănci de date pe domenii mai limitate. În acest sens la Grenoble în Franţa s-a organizat sub conducerea profesorului Bonvier o bancă de date în domeniul termochimiei.

Această bancă colectează din publicaţii şi direct de la diferitele centre de cercetare datele termochimice şi după clasificarea acestora ele sînt memorizate pe benzi magnetice. Banca deţine atît date experimentale, cît şi date calculate pe baza celor obţinute experimental. Toate datele noi pe care le primeşte le supune înainte de înregistrare unor teste de compatibilitate cu datele ce sînt deja înregistrate. Cu ajutorul calculatorului cu care este echipată această bancă se pot obţine cu uşurinţă nu numai datele memorizate, ci şi alte date ce pot rezulta pe baza acestora cu ajutorul calculelor. În acest sens se pot determina şi date pentru anumite domenii în care măsurătorile, respectiv datele experimentale nu au fost încă efectuate.

În S.U.A. Biroul naţional de Standarde a creat un organism similar intitulat „National Standard Reference Data System" şi care după colectarea datelor şi sistematizarea lor le publică sub formă de monografii. În domeniul chimiei în S.U.A. acţiunea de sitematizare a documentaţiei se concentrează în jurul revistei de referate Chemical Abstracts care şi-a început activitatea din anul 1907. Conducerea acestei reviste intenţionează să creeze o bancă unică de date pentru întregul domeniu al chimiei şi industriei chimice. În afara rezultatelor ce se efectuează conform unor norme stricte a apărut necesitatea introducerii la fiecare rezumat a unor cuvinte semnificative — în medie patru — pentru fiecare rezumat — care permit o clasificare mai uşoară a rezumatelor. Pe astfel de criterii de clasificare Chemical Abstracts a trecut la înregistrarea pe benzi magnetice a titlului lucrării, a referinţelor, a cuvintelor semnificative şi a numărului rezumatului reuşind să înregistreze, de exemplu, numai în anul 1969 cele 261 000 de articole a căror rezumate sînt publicate în revistă. Aceste benzi se vînd sub formă de abonamente, la un preţ orientativ de circa 3 000 dolari anual pentru lucrările din anul 1968. Acţiunea de înregistrare a datelor pe benzi magnetice este începută de Chemical Abstracts încă din anul 1962, dar de-a lungul perioadei ce s-a scurs, această

activitate nu a fost dusă în mod uniform, în sensul că în timp ce unele din acestea nu conţin decît titlul articolelor, altele conţin şi rezumatul lor.

Conform prevederilor făcute şi a măsurilor pregătitoare în curs de realizare se prevede ca începînd din anul 1973 toate rezumatele publicate în Chemical Abstracts să fie înregistrate pe benzi magnetice.

Modul de valorificare al acestor benzi este gîndit la nivel internaţional. În scopul valorificării lor în mod cît mai larg Chemical Abstracts Service sprijină formarea unor centre de informare naţionale. Un astfel de centru funcţionează în Canada, iar alte trei centre funcţionează în Europa şi anume la Nottingham, la Stockholm şi la Copenhaga. În Olanda se află în curs de dotare un al patrulea centru. Specialiştii acestor centre se reunesc cu cei de la C.A.S. În mod periodic în cadrul grupului CHEOPS (Chemical Operators) în vederea perfecţionării continue a metodelor de exploatare a datelor înregistrate pe benzi magnetice. Din scurta experienţă acumulată pînă în prezent se desprind în această problemă deosebit de complexă două tendinţe opuse, şi anume cea a specialiştilor de la Nottingham, care se caracterizează pe o logică foarte rafinată, şi cea a specialiştilor de la Copenhaga, care merg pe soluţii mai simple şi mai ieftine.

Cooperarea internaţională amorsată de către C.A.S. nu se limitează numai la exploatarea benzilor magnetice. C.A.S. colaborează cu numeroase redacţii ale revistelor de specialitate pentru primirea rezumatelor, iar cu „Chemical Society" din Anglia din aprilie 1968; s-a încheiat un contract prin care rezumatul articolelor publicate în revistele de chimie britanice, precum şi rezumatul brevetelor britanice sînt transmise către C.A.S. pe benzi magnetice.

În luna septembrie 1969 un acord similar a intervenit între C.A.S. şi „Gesellschaft Deutscher Chemiker" pe baza căruia începînd din anul 1971, Chemisches Zentrallblatt va redacta rezumate din literatura chimică germană pentru C.A.S. C.A.S. intenţionează să organizeze 5—6 centre de intrarea datelor organizate în diferite ţări şi circa 50 de centre de exploatare a datelor. În acest sens în prezent se poartă discuţii cu organizaţiile de specialitate din Japonia pentru crearea unui centru de intrarea datelor şi a unuia de exploatare.

O altă organizaţie, care se preocupă de centralizarea informaţiilor în domeniul chimiei, îl constituie Internationale Dokumentationsgesellschaft für Chemie (IDC) cu sediul la Frankfurt care grupează nouă firme particulare vestgermane: o firmă austriacă şi două organizaţii de stat olandeze. IDC conspectează anual 12 000 de reviste şi 12 000 de brevete din domeniul chimiei organice cu excepţia macromoleculelor. În perioada 1960—1967, IDC a înregistrat pe benzi magnetice 150 000 de articole cuprinzînd 500 000 de compuşi, care sînt indexaţi de către specialişti cu ajutorul unor cuvinte semnificative, precizîndu-se formula dezvoltată sau tipul de structură şi reacţiile chimice descrise. Formule dezvoltate, desenate după reguli stricte, sînt citite optic şi codificate sub forma unei matrice speciale de către calculator (un cod topologic). Cu ajutorul codului topologic şi a unui program intermediar se ajunge la un cod structural mai simplu. Codul GREMAS cu ajutorul căruia un documentarist chimist poate codifica direct pornind de la denumirile chimice. Documentariştii de la IDC au ajuns la o astfel de perfecţionare, încît codificarea structurală a devenit singura metodă de clasificare care permite o cercetare rapidă retrospectivă a datelor.

Între IDC şi CAS cooperarea a început din anul 1965. Întrucît între sistemele informative stabilite de către cele două organizaţii există o suficientă compatibilitate, în prezent are loc între ele un schimb direct de informaţii în limbaj-maşină. În afara cooperărilor internaţionale descrise care au ca obiect articolele ştiinţifice şi brevetele, mai există două organizaţii internaţionale care se ocupă numai de brevete. Una din acestea este Patentdokumentationsgruppe (PDG) cunoscută şi sub denumirea de Patentsning, care s-a înfiinţat în Elveţia prin participarea a 19 întreprinderi chimice europene (R.F. a Germaniei, Franţa, Anglia, Italia, Olanda, Elveţia etc). Societăţile membre îşi împart între ele activitatea de analiză a brevetelor după prescripţii foarte stricte. Caracteristicile fiecărui brevet sînt reunite într-un fişier central ce funcţionează la unul din participanţi, şi anume la Rhône Poulenc în Franţa.

Cea de-a doua organizaţie de documentare profilată pe brevete este construită prin cooperarea dintre două firme, una americană IFI Plenun Data Corporation şi alta franceză, societatea Sigmadoc. Pînă la sfîrşitul anului 1970 această organizaţie va clasifica şi înregistra pe benzi magnetice 400 000 de brevete din domeniul chimiei din anul 1950 şi pînă în prezent, aparţinînd următoarelor ţări: R. F. a Germaniei, Belgia, S.U.A., Franţa, Anglia şi Olanda. Din memorie brevetele se pot extrage după caracteristicile materiale ale brevetelor şi după cuvintele semnificative.

Problema necesităţii creării unui organism internaţional care să coordoneze şi să frîneze cooperarea internaţională în compilarea datelor ştiinţifice cantitative rămîne totuşi deschisă. CODATA (Committee on date for science and technology) care, începînd cu anul 1966 se străduieşte să organizeze o reţea mondială de informaţii, a ţinut recent la Saint Andréws în Scoţia cea de-a doua conferinţă internaţională. Această conferinţă a constituit un prilej de noi schimburi de vederi menite să transforme această necesitate imperioasă de optimizare a informaţiei în domeniul chimiei, într-o realitate în viitorul apropiat.

Producţia de etilenă este realizată în Europa în 66 de instalaţii din care 52 sînt amplasate în ţările din vestul Europei şi 14 sînt amplasate în ţările din răsăritul Europei. Pentru pirolizele din ţările vest-europene, principalii furnizori generali de instalaţii, sînt următorii:

— Stone — Webster,	15 instalaţii
— Lummus	12 instalaţii
— Kellogg	7 instalaţii
— Linde	5 instalaţii
— Fluor	4 instalaţii
— Parsons — Heurtey	1 instalaţii
— Esso-Snam	1 instalaţii
— Montedison — UOP	1 instalaţii
— Lurgi — Woest	1 instalaţii
— Forster — Whellers	1 instalaţii
— Alţi furnizori	4 instalaţii

Pentru pirolizele din ţările Europei răsăritene apar următorii furnizori generali de instalaţii:

— Lurgi, 3 inst. din care 2 în R.S.R. şi una în R.D.G.

— Humphreys-Glasgow, 3 inst. din care una în R.S.C. şi 2 în U.R.S.S.

— Linde, 2 inst. din care una în U.R.S.S. şi una în R.P.P.

— Proc. Sovietic, 2 inst. din care una în R.P.B. şi una în R.P.U.

— Forster-Whellers, 1 inst. în R. S. F. Iugoslavia.

— Chemo-Project, 1 inst. în R.S.C.

— Alţi furnizori, 2 inst., din care una în R.D.G. şi una în R.P.P.

Din analiza acestor date rezultă că ţările vest europene au contractat majoritatea instalaţiilor de piroliză (34) cu firme Nord americane, (S.W., Lummus, Kellogg) în timp ce ţările din răsăritul Europei au contractat majoritatea instalaţiilor cu firme vest-europene.

Este interesant de semnalat faptul că cei doi importanţi furnizori de instalaţii pentru ţările vest-europene, Lurgi şi Humphreys, Glasgow nu au livrat în propriile lor ţări nici o piroliză, astfel în R. F. a Germaniei instalaţiile de piroliză aparţinînd companiilor din coloana întîi sînt livrate de furnizorii din coloana a doua:

BASF	Lummus	200 000 t/an
Caltex	Kellogg Uhde	320 000 t/an
Hüls	Linde	180 000 t/an
Deutsche Erdöl	Lummus	60 000 t/an
Marathon	Wulff Fluor	125 000 t/an
Erdöl Chemie	Stone-Whebster	135 000 t/an
Esso		110 000 t/an
Hoechst	Lummus	65 000 t/an
Rheinische Olefin	Linde — Kellogg	660 000 t/an
Scholwenchemie	Lummus	30 000 t/an
Union Rhein	Linde	70 000 t/an

iar în Anglia situaţia este următoarea:

British Celanese	—	30 000 t/an
British Petroleum	S.W.	60 000 t/an
	S.W.	400 000 t/an
British Oxigen	Wulff-Fluor	15 000 t/an
Esso	F. W.	120 000 t/an
I C I	Kellogg Lummus	300 000 t/an
Shell	Kellogg-S.W.	250 000 t/an

Producţia de etilenă în Europa cunoaşte indici mari de creştere. Astfel, în ţările din vestul Europei capacitatea de producţie de etilenă a crescut de la 5,6 milioane tone în 1968 la 9,1 milioane t în 1970. În S.U.A. şi Canada atît capacitatea de producţie, cît şi numărul instalaţiilor sînt mai mici (46 instalaţii faţă de 66). De asemenea este de menţionat că capacitatea medie a ultimelor 15 instalaţii realizate în vestul Europei este de 270 000 t/an

etilenă, iar ICI construieşte o piroliză de 450 000 t/an la Wilton în Anglia. Un fenomen caracteristic în legătură cu dezvoltarea pirolizelor în ţările din vestul Europei îl constituie faptul că consumatorii principali de etilenă nu se dezvoltă în aceeaşi proporţie cu capacitatea instalaţiilor de piroliză.

Pe baza unor studii de perspectivă, pe perioada 1968—1980, indicii de creştere medii anuali pentru capacitatea de piroliză exprimată în etilenă, se apreciază că va atinge anual 34% în Europa şi numai 19% în S.U.A. În comparaţie cu aceşti indicatori, cei ai consumatorilor de etilenă sînt mult mai reduşi, şi anume de 10 % anual în Europa şi de 9% în S.U.A., cu excepţia clorurii de vinil, care prezintă un indice mai ridicat, şi anume de 15% în Europa şi de 11% în S.U.A.

Oricum, din analiza acestor indicatori rezultă că în anii care urmează pirolizele vor fi silite să funcţioneze la nivele de producţie mult sub posibilităţi; indicele de utilizare al unor astfel de instalaţii urmînd a fi mai mic în Europa de vest decît în S.U.A. Se apreciază că această situaţie va determina în perspectivă dezafectarea unor instalaţii de piroliză cu peste 15 ani de exploatare s-au instalaţiile de capacităţi prea mici, care vor deveni nerentabile. Chiar şi în această situaţie, conform unui studiu de perspectivă efectuat de Lummus, Europa de vest va dispune la sfîrşitul perioadei analizate, respectiv în jurul anului 1980 de un excedent de capacitate de piroliză neutilizată, echivalent la două milioane tone etilenă anual. Utilizarea instalaţiilor de piroliză la capacităţi sub cele nominale este însă oneroasă aşa încît problema devine şi mai complicată. Din analizele economice făcute rezultă că preţul de cost al tonei de etilenă produs într-o instalaţie de piroliză de 300 000 t/an creşte de la 47 dolari pe tonă în cazul funcţionării instalaţiei la plină capacitate, la 55 dolari pe tonă în cazul funcţionării instalaţiei la 60% din capacitate. Ori un preţ de cost de 55 dolari pe tonă se realizează la pirolizele de 200 000 t/an la plină capacitate.

Materiile prime folosite pentru obţierea etilenei prin piroliză diferă, după posibilităţi, de la o ţară la alta şi chiar de la un continent la altul. Astfel, în prezent, în Europa 80% din etilena produsă este realizată prin piiroliza benzinelor şi acest procent tinde să crească la 93% din 1975, în timp ce în S.U.A. numai 12% din etilena produsă este realizată prin piroliza benzinelor.

Instalaţii de piroliză combinată pentru producerea etilenei şi a acetilenei, prin procedeul Wulff sînt opt în lume, din care patru în Europa, şi anume două în Anglia, una în Olanda şi una în R. F. a Germaniei, aceasta fiind cea mai mare din lume (82 000 t/an acetilenă şi 80 000 t/an etilenă).

Alt procedeu european de piroliză, piroliza de temperatură înaltă, pus la punct de Hoechst a fost recent vîndut pentru o instalaţie amplasată la Novak în R. S. Cehoslovacă, majoritatea procedeelor aplicate în instalaţiile de piroliză din vestul Europei aparţinînd unor companii din S.U.A.

În ultimii ani, firmele de Engineering din vestul Europei au adus unele îmbunătăţiri procedeului de cracare cu vapori, după cum urmează:

— BASF în colaborare cu Lummus şi Lurgi au pus la punct materiale pentru conductele necesare unor cuptoare de piroliză ce trebuie să funcţioneze în condiţii severe. De asemenea, este de menţionat faptul că o parte din lucrările efectuate de Selas, Stone-Webster, Lummus, şi Foster-Wheller s-au realizat în Europa.

— BASF a realizat un catalizator specific pentru hidrogenarea acetilenei.

— Linde, în cooperare cu Snam-Progetti, folosind efectul Joule-Thomson a pus la punct un procedeu de separare la temperaturi joase a hidrogenului de metan.

— Uhde, Heurtey şi alte companii au acumulat expereienţă în construcţia instalaţiilor de cracare cu abur, prin cooperare cu companii nord-americane.

— Pentru operarea în condiţii optime a instalaţiilor de piroliză, acestea au fost echipate cu calculatoare electronice. Astfel, I C I şi-a echipat pirolizele cu calculatoare BR-330 şi TRW-330, Shell cu BR-510, SIC-Edison cu calculator IBM-1 710, DSM cu CAE-510, iar SIR cu DDP-516-800. În U.R.S.S., pirolizele sînt echipate cu calculatoare de tip Arch-1 000, iar în R. S. Cehoslovacă cu Elliot 843 şi Arch 800.

Problema cea mai importantă pentru Europa, în domeniul producţiei de etilenă, rămîne baza de materie primă. Lipsa unor hidrocarburi inferioare, ieftine, cum ar fi, de exemplu, etanul, propanul şi butanul pe care S.U.A. le deţine, a determinat pe europeni să recurgă la benzină cu toate că etilena astfel obţinută este mult mai scumpă. Astfel, în timp ce randamentul în etilenă la piroliza etanului este de 75%, la piroliza benzinei este de numai 23%, iar costul unei instalaţii de piroliză de 450 000 t/an etilenă pe benzină este de ordinul a 42 milioane dolari, în timp ce o instalaţie de capacitate egală, pornind de la etan, nu costă mai mult de 30 milioane dolari.

Europa în momentul de faţă se străduieşte să asigure suficientă benzină de piroliză, la un preţ acceptabil, ţinînd seama de faptul că pentru o tonă de etilenă sînt necesare în medie trei tone de benzină şi că în preţul de cost al etilenei preţul materiei prime reprezintă în medie 70%. După unele estimări necesarul de benzină al Europei de vest, pentru asigurarea producţiei de etilenă, urmează să atingă 34—39 milioane tone în anul 1975. La acesta mai trebuie adăugat un necesar nu mai puţin important pentru obţinerea amoniacului.

Toate aceste considerente, la care se mai adaugă şi modificările de costuri de transport al ţiţeiului determinate de blocarea Canalului de Suez, a făcut ca preţul benzinei utilizată la pirolize să crească din 1967 cu 17% în R. F. a Germaniei (de la 80—85 DM/t la 98—100 DM/t) şi cu 20% în Anglia.

Conform unor analize economice efectuate în Franţa rezultă că dacă benzina pentru piroliză creşte de la 20 la 25 dolari pe tonă, respectiv o creştere de 25% a preţului benzinei se reflectă printr-o creştere de 32,5% la preţul de cost al etilenei.

Compoziţia benzinelor utilizate în piroliză are o influenţă asupra preţului ei de cost. *N*-parafinele duc la formarea de olefine în timp ce izoparafinele duc la formarea de metan, propilenă şi butilene. Hidrocarburile naftenice duc la un randament ridicat în etilenă cînd sînt cracate separat, dau în amestec cu celelalte hidrocarburi în instalaţiile de cracare cu vapori ele duc în principal la formarea de butadienă şi de hidrocarburi aromatice. Hidrocarburile aromatice sînt puţin afectate în timpul cracării cu vapori, reacţiile de hidrodezalchilare ce apar fiind lipsite de importanţă.

Ca urmare a acestei situaţii origina benzinei utilizate în piroliză este hotărîtoare în obţinerea unor randamente ridicate. Astfel, benzina rezultată prin reformare catalitică conţinînd prea multe izoparafine nu poate fi utilizată ca atare la piroliză, ci numai amestecată cu fracţiuni petroliere ce conţin *n*-parafine. În aceeaşi situaţie se află şi benzinele rămase după extracţia aromaticelor, datorită conţinutului prea ridicat de hidrocarburi naftenice.

Extinderea bazelor de materii prime pentru piroliză a apărut ca o necesitate stringentă în vestul Europei încă din anul 1964. În timp ce americanii se orientează spre butan, Europa şi Japonia se orientează spre fracţiuni petroliere mai grele. În acest sens sînt de menţionat trei procedee japoneze (Kureha, Japan Gasoline şi Kunogo-Kunik), două vest-germane (BASF şi Lurgi) şi unul francez (Onia-Geigi) la care randamentele mai scăzute în etilenă sînt compensate de preţul mai redus al materiilor prime utilizate. La acestea mai trebuie adăugat procedeul Hoechst care lucrează la temperaturi foarte ridicate cu fracţiuni pînă la C_{15} şi procedeul Wulff aşa încît numărul procedeelor ce permit prelucrarea unor fracţiunea mai grele atinge cifra 8.

Preţul de cost al etilenei este determinat de asemenea în mare măsură de posibilitatea de valorificare a celorlalte subproduse ca materii prime şi nu la preţ de combustibil. În cazul valorificării subproduselor la preţ de materii prime, respectiv:

— propilena	43,2 dol./t
— butenele	62,4 dol./t
— butadiena	96 dol./t
— benzina cu fracţii aromatice	33,6 dol./t
— benzenul	62 dol./t
— toluenul	50 dol./t
— xilenii	50 dol./t
— benzina de piroliză lipsită de aromatice	24 dol./t
— reziduuri grele de piroliză	14,4 dol./t
— gaze reziduale	19,2 dol./t

Preţul de cost al etilenei pentru instalaţii de piroliză mari (400 000 — 500 000 t/an) poate scade de la 60 $/t la sub 40 $/t. O altă concluzie ce se desprinde în ipoteza acestor valorificări este că etilena poate costa mai ieftin decît materia primă necesară obţinerii ei la instalaţii de peste 300 000 t/an.

Dintr-un studiu efectuat pe trei capacităţi de producţie, şi anume, 136 000, 318 000 şi 454 000 t/an rezultă următoarele preţuri de cost pe tona de etilenă: 69, 3dol., 46,3 dol. şi, respectiv 41,9 dol.

✦ ✦ ✦

★

În cadrul programului de industrializare a Siciliei, la Calabria, ENI va construi un mare complex electrochimic, care va produce în prima etapă 100 000 t/an aluminiu, urmînd ca în a doua etapă să se dubleze, magneziu 12 000 t şi aliaje de fier şi aluminiu 20 000 t.

★

În Islanda, în apropierea capitalei Reykjavik, se montează un complex de îngrăşăminte care va costa 7 mil D.M. În funcţie de necesităţile agricole locale, instalaţiile sînt astfel concepute încît să poată produce zilnic 150 t azotat de amoniu, 175 t azotat de calciu şi de amoniu şi 175 t îngrăşăminte complexe N.P.K. Fabrica va lucra după procedeul P.S.G. şi va fi gata în anul 1972.

★

Noi date au fost publicate în legătură cu Fabrica de îngrăşăminte complexe N.P.K. existentă în construcţie în cadrul Combinatului de la Petfürdo — Ungaria. Aceasta se va realiza în cooperare cu firma franceză Gexa şi va aplica procedeul Norsk-Hydro privind descompunerea rocilor fosfatice cu acid azotic. Capacitatea de producţie este de 2 200 t/zi îngrăşăminte N.P.K., 1 100—1 200 t/zi nitrocalcar cu 25% N sau azotat de calciu cu 15,5% N, fiind cea mai mare unitate de acest fel din lume. Întreaga producţie se va granula prin perlare.

★

În Norvegia, mina de concentrat ilmenitic (45% TiO_2) de la Tellnes urmează să se extindă în următorii doi ani şi să ajungă la o producţie anuală de 1 mil. t, ceea ce corespunde la prelucrarea a 3,3 mil. t minereu. Deschisă în anul 1960, la capacitatea de 300 000 t/an concentrat, s-a dezvoltat ulterior ajungînd în anul 1969 la 500 000 t/an, iar în septembrie 1970 la 650 000 t/an
Concomitent cu concentratul titanifer, vor rezulta şi 55 000 t/an magnezită şi 15 000 t/an concentrat de nichel şi cupru.
Investiţiile sînt evaluate la 46 mil. coroane.

★

În Republica Democrată Germană, la Magdeburg, a început construcţia primei fabrici de acid sulfuric, din cele trei contractate ce urmează a fi realizate în colaborare cu R. P. Polonă. Aceasta va produce la sfîrşitul anului 1972 şi va avea o capacitate anuală de 100 000 t.
Celelalte două fabrici urmează să se construiască în următorii cinci ani.

★

Prima fabrică pentru obţinerea *p*-terţiarbutilfenolului şi *p*-terţiaroctilfenolului de înaltă puritate a început să producă de curînd în Statele Unite, la capacitatea de 45 000—68 000 t/an.
Procedeul aplicat, cercetat mai bine de patru ani, prevede alchilarea directă a fenolului cu izobutilenă sau diizobutilenă, fiind prima metodă continuă şi economică.
Instalaţia este în întregime automatizată şi necesită numai doi operatori pe schimb.

★

În Franţa, la Vendin-le-Vieil, a fost dată recent în funcţiune o nouă fabrică pentru producerea anuală a 20 000 t dioctilftalat. Produsul, comercializat sub denumirea de Gedeflex AS, prezintă o înaltă stabilitate termică, viscozitate scăzută, rezistenţă foarte bună la extracţie cu hidrocarburi şi uşurinţa la solidificare, şi se foloseşte, îndeosebi, la creşterea rezistenţei la murdărire a policlorurii de vinil.

★

În Polonia a intrat în funcţiune, în septembrie 1970, fabrica de îngrăşăminte cu azot de la Brziezie. Aici se vor produce anual 408 300 t amoniac după procedeul Haldor Topsoe, folosind ca materie primă gazele naturale, 594 000 t acid azotic, după procedeul Grande Paroisse, şi 772 000 t azotat de amoniu, după metoda Kaltenbach.

★

În Canada, la Chatham, a început construcţia unei fabrici care va produce anual 50 000 t ureoformaldehidă. Investiţiile sînt evaluate la 2 milioane dolari canadieni. Ingineria este asigurată de societatea elveţiană Ciba. Darea în producţie va avea loc în anul 1971.

★

Un nou procedeu pentru obţinerea hidroxilaminei, fără a rezulta şi sulfat de amoniu deşeu, a fost pus la punct de societatea Stamicarbon, impulsionîndu-se astfel dezvoltarea fabricării caprolactamei.
Cercetările au început în 1963, la fază de laborator continuîndu-se în 1965 într-o instalaţie-pilot cu o capacitate de 50 t/an.
Aceasta a servit la stabilirea tuturor datelor tehnologice, coroziune, aparatură necesare proiectării instalaţiei industriale.
Pe baza acestor rezultate sînt în curs de realizare trei mari unităţi, fiecare cu o capacitate anuală de 70 000 t caprolactamă, două în Anglia (una la Flixborough cu intrarea în funcţiune în 1971, iar cealaltă într-un loc care nu a fost stabilit) şi cea de-a treia în Statele Unite, la Augusta, care urmează să producă la jumătatea anului 1972.

★

În Republica Democrată Germană a început să producă de curînd instalaţia de 1,4-*cis*-polibutadienă de la Buna. Aceasta lucrează după procedeul japonez Sintetic Rubber, care a asigurat şi ingineria de bază.

★

În Polonia a intrat în producţie în cursul anului 1970 următoarele fabrici chimice: la Toron o instalaţie de 15 000 t/an dimetiltereftalat, o unitate de 8 000 t/an caprolactamă şi tot atîta acrilonitril, în cadrul complexului de îngrăşăminte cu azot de la Tarnow, o alta de 75 000 t/an butadienă, la Polck, şi o linie de 3 000 t/an cauciuc sintetic, la Oswiecim.
De asemenea, vor fi date în funcţiune fabrica de răşini sintetice de la Wloclawck, cu o capacitate de 94 000 şi cea de la Jaslo, unde se vor produce 8 000 t/an tuburi de PVC.

★

Între Republica Democrată Germană şi Cehoslovacia a fost semnat de curînd un contract de cooperare în domeniul chimiei.
Astfel, rafinăria de la Böhlen, care aplică procedeul Linde de cracare a produselor nafta, va furniza materia primă pentru fabrica de etilenă din cadrul aceleiaşi întreprinderi. Etilena va fi apoi transportată printr-o conductă la complexul Leuna II, pentru obţinerea polietilenei de densitate joasă.
O mare parte din aceasta însă va servi la dezvoltarea producţiei Combinatului de la Zaluzi — Cehoslovacia, unde urmează să se producă pînă în 1975 polietilenă de densitate mare (80 000 t/an) polietilenă de densitate joasă (30 000 t/an) şi polipropilenă. Etilena va fi transportată pe o conductă de 140 km, care leagă Böhlen de Zaluzi. Aceeaşi materie primă va fi utilizată şi în Combinatul chimic de la Neratovice, situat la 72 km de Zaluzi, unde se fabrica clorură şi policlorură de vinil.

★

În următorii doi-trei ani în ţările socialiste, vor fi construite patru mari fabrici de amoniac, care vor lucra după procedeul Kellogg.
Investiţiile cele mai avansate sînt cele de la instalaţia de 1 630 t/zi amoniac, în curs de realizare în U.R.S.S., la Nevinnomyssk, şi de la Combinatul de îngrăşăminte complexe de la Pet — Ungaria, care va avea o capacitate de 1 000 t/zi şi va costa 20 milioane de dolari.
Celelalte două, cu o capacitate de 1 360 t/zi, fiecare, cu o valoare totală a investiţiilor de 75 milioane dolari, se realizează în Republica Democrată Germană, la Leuna şi la Piesteritz.

★

În Mexic, în cadrul Complexului petrochimic de la Salamanca, se construieşte o fabrică pentru obţinerea insecticidului paration, cu o capacitate anuală de 7 500 t, care va aplica procedeul Stauffer. Darea în funcţiune va avea loc în ianuarie 1972. Asistenţa tehnică este asigurată de firma Krebs.

★

În Japonia, la Mizushima, a fost dată în exploatare fabrica de benzen de înaltă puritate, cu o capacitate anuală de 220 000 t. Aceasta duce la o creştere cu 8% a producţiei japoneze de benzen, care ajunge astfel la 3,1 milioane t/an.

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Deplasarea chimică a protonului în rezonanţa magnetică nucleară. I. Calcularea termenului diamagnetic în vederea utilizării sale la studiul structurii moleculelor. Aplicaţii la eteri vinilici. A fost stabilită o formulă generală care permite calcularea termenului diamagnetic al unui proton legat chimic de un atom de carbon aparţinînd unei molecule în care electronii de valenţă, localizaţi sau nu, au aceeaşi importanţă faţă de mărimile studiate. Termenul diamagnetic este legat prin această formulă de tip $\pi - \sigma$ cu densităţile electronilor de valenţă la legătura C — H, densităţi care pot fi calculate.
Contribuţia paramagnetică, evaluată cu ajutorul formulei propuse:

$$S_p = S_{exp} - S_d$$

permite aprecierea importanţei relative a influenţelor electronice şi aducerea de informaţii stereochimice.
Analiza rezultatelor experimentale a fost ilustrată prin studiul eterilor vinilici. A fost calculată influenţa configuraţiei *cis* sau *trans* asupra distribuţiei electronice, deci asupra termenului diamagnetic, şi s-a arătat că studiul termenului paramagnetic aduce informaţii asupra conformaţiei la nivelul legăturilor C—O.

Tonnard, F., Odiot, S. şi Martin, M. L., Can. J. Chem., **48**, nr. 20, oct. 1970, p. 3 154—3 163.

Sorbţia cobaltului de către ioniţi din soluţii organice apoase de acizi minerali. A fost studiată distribuţia cobaltului între schimbătorii de ioni KY-2 şi AB-17 şi soluţiile unor acizi minerali ($HClO_4$, HNO_3, HCl şi H_2SO_4), în prezenţă de dizolvanţi organici (metanol, etanol, propanol şi acetonă).
Sorbţia cobaltului pe cationitul KY-2 (forma H) a fost cercetată în intervalul de concentraţie a acidului de 0,5—2,0 N, la o cantitate de dizolvant organic de 0—90%. Concentraţia Co a fost în toate experimentările de $4{,}24^{-4}$ M. Se dau dependenţele lg K_α de concentraţia amestecului dizolvant organic — acizii minerali.
Sorbţia Co pe anionitul AB-17 (forma: Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, ClO_4) a fost studiată în funcţie de concentraţia acidului mineral (la HNO_3 şi $HClO_4$ pînă la 2,0 N, la H_2SO_4 pînă la 3,5 N, la HCl pînă la 10 N, la o proporţie a dizolvantului organic cuprinsă între 0 şi 99% vol.).
Este prezentată variaţia lui lg K_α a cobaltului de concentraţia H_2SO_4 la o proporţie a dizolvanţilor de 90% şi sînt date valorile lui lg K_α pentru diferite concentraţii de H_2SO_4 şi HCl în cei patru dizolvanţi. Proporţia de dizolvanţi organici a fost în cazul H_2SO_4, de 50,70 şi 90%, iar în cazul HCl între 20 şi 70%.

Lastit, A., Beliavskaia, T. A. şi Alimarin, I. P., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 9, sept. 1970, p. 1955—1959.

Proprietăţi termodinamice ale amestecurilor de lichide: sisteme de hidrocarburi aromatice-saturate. În lucrare s-a adunat şi redus o cantitate mare de date termodinamice pentru amestecuri binare de hidrocarburi aromatice şi saturate. Pentru 23 de sisteme binare au fost indicate constantele pentru ecuaţia Redlich — Kister pentru energiile Gibbs în exces, la temperaturile: 25, 50 şi 75°C. De asemenea s-a prezentat o corelare a datelor bazată pe concepţia parametrului Scatchard — Hildebrand de solubilitate. Această corelare este folositoare pentru estimarea coeficienţilor de activitate la sisteme de hidrocarburi aromatice—saturate care nu au fost studiate experimental.
În continuare se discută o metodă pentru estimarea entalpiilor în exces la aceste amestecuri.
În final se arată posibilitatea de a prevedea proprietăţile termodinamice la amestecuri multicomponente de hidrocarburi la presiune obişnuită.

Funk, E. W. şi Prausnitz, J. M., Ind. Eng. Chem., **62**, nr. 9, sept. 1970, p. 8—15.

Tehnici pseudo-termodinamice pentru estimarea echilibrelor şi vitezelor reacţiilor chimice. În lucrare se face o revedere a unor corelaţii simple pentru reacţii şi echilibre în stare lichidă.
În majoritate, acestea sînt „relaţii liniare de energie liberă", întrucît reduc probleme de viteză la o problemă de termodinamică la echilibru, prin corelarea energiei libere de activare. De asemenea se prezintă tehnici testate în vederea obţinerii unei cantităţi maxime de informaţii dintr-un minim de date experimentale. Se arată că relaţii simple liniare de energie liberă s-au dovedit în multe cazuri foarte utile în corelarea şi estimarea influenţelor substituenţilor, reactanţilor sau a mediului de solvent.

Wong, K. F. şi Eckert, C. A., Ind. Eng. Chem., **62**, nr. 9, sept. 1970, p. 16—25.

Extracţia halogenurilor de indiu în solvenţi organici. VIII. O contribuţie teoretică la repartiţia unor perechi de ioni solvataţi. A fost dezvoltat un model mecanicist pentru a lega coeficientul de repartiţie a unei perechi de ioni într-un sistem de extracţie în două faze conţinînd ioni de metal, ioni de hidrogen, anioni, apă şi un solvent organic nemiscibil, de proprietăţile fizice ale ionilor componenţi şi ale solventului (raze ionice, numerele medii de solvatare, constante dielectrice, bazicităţi relative şi presiuni interne ale solvenţilor). Cazul considerat a fost repartiţia unui acid complex de halogenură de metal în sisteme care conţin o fază apoasă de o anumită compoziţie şi amestecuri formate dintr-un anumit solvent organic şi diferiţi alţi solvenţi organici.
Este dedusă o expresie pentru coeficientul de repartiţie a unei perechi de ioni.

Irving, H. M. N. H. şi Lewis, D., Arkiv. Kemi, **32**, nr. 11, 1970. p. 121—130.

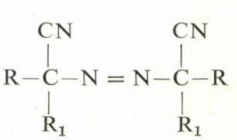
Influenţa dimetilanilinelor asupra oxidării izopropilbenzenului. S-a studiat influenţa inhibitorilor aminici din seria N,N-dimetilanilinei, substituiţi în poziţia para a nucleului benzenic cu NO_2, Br, Cl, H, CH_3, OCH_3, asupra oxidării izopropilbenzenului în clorbenzen, iniţiată prin descompunerea termică a azoizobutironitrilului la 70°C.
Eficacitatea relativă a dimetilanilinelor substituite ca inhibitori este corelată cu constantele $-\sigma_n^+$ electrofile ale lui Hammet, cu coeficientul de proporţionalitate $\rho = 0{,}538$, eficacitatea inhibitorilor crescînd în cazul substituenţilor electronodonori. Pentru N,N-dimetilanilină, *p*-clor-N,N-dimetilanilină şi *p*-brom-N,N-dimetilanilină (în concentraţii de $10^{-2} - 10^{-4}$ mol) s-au calculat constantele de creştere şi întrerupere a lanţurilor.

Basaev, R. M., Koskin, L. V., Mineeva, L. I. şi Basaeva, N. N., J. Org. Him., **6**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 2 282—2 284.

Influenţa prezenţei NH_4Cl în soluţia amoniacală asupra cineticii absorbţiei CO_2. S-au determinat vitezele de absorbţie a CO_2 în soluţii amoniacale avînd concentraţiile de NaCl şi NH_3 de 4,5 mol/l şi concentraţiile de NH_4Cl de 0,5; 10 şi 15% molare faţă de suma clorurilor. Măsurătorile s-au efectuat la temperaturi de 30, 40, 50, 60 şi 70°C. S-a stabilit că introducerea de NH_4Cl în soluţii amoniacale, la orice temperatură, provoacă reducerea vitezei de absorbţie a CO_2, însă îmbunătăţeşte calitatea cristalelor de $NaHCO_3$ obţinute în proces, favorizînd creşterea unor cristale mari. Fenomenul se manifestă în special la temperatura de 70°C.

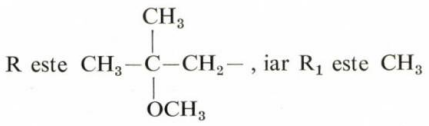
Koneczny, H. şi Goczew, W., Przem.-Chem., **49**, nr. 11, noiemb. 1970. p. 660—663.

Studiu cinetic al descompunerii unui azonitril în interval de temperatură 30—60°C. Azonitrilii care au formula generală:



prezintă importanţă prin faptul că se pot descompune în radicali care pot fi iniţiatori de polimerizare prin adiţie la monomeri nesaturaţi.

În lucrare este studiată cinetica descompunerii a doi stereoizomeri (forma mezo și amestec racemic) a unor azonitrili, în care:



Măsurătorile au fost efectuate după degajarea de azot care se produce la scindarea homolitică a azocompusului.
S-a constatat că pentru ambii compuși stereoizomeri, reacția de descompunere urmează o cinetică de ordinul unu și este independentă de natura solventului; constantele de viteză și energiile de activare sînt însă diferite în cazul celor doi stereoizomeri.
Sînt discutate avantajele folosirii celor doi compuși drept inițiatori de polimerizare.

Palma, G., Talamini, G., Gasparini, P. și Busetti, V. Chim. Ind. (Milano), **52**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 1 116—1120.

Adsorbția hidrogenului pe catalizatori de hidrogenare în soluții. A fost studiată prin metoda curbelor de încărcare adsorbția hidrogenului pe catalizatori de negru de osmiu și de ruteniu în soluție de acid sulfuric 0,1 N, între 0 și 50°C.
Sînt date curbele de încărcare pentru cei doi catalizatori la 20°C, izotermele de adsorbție a hidrogenului pe ei, la temperaturi între 0 și 50°C, izosterele de adsorbție pentru diferite grade de încărcare θ (0,1; 0,3; 0,5; 0,7 și 0,9), căldura diferențială de adsorbție $\bar{\theta}_a$ funcție de încărcarea θ, precum și influența temperaturii asupra mărimii adsorbției.
S-a calculat căldura diferențială de adsorbție a hidrogenului. Ea variază liniar cu gradul de încărcare. Astfel, pentru negru de osmiu, ea scade de la 12,5 kcal/mol la $\theta = 0{,}1$ la 1,7 kcal/mol la $\theta = 0{,}9$; pe negru de ruteniu, căldurile de adsorbție sînt apropiate de cele indicate anterior.

Podviazkin, I. A. și Greciuşkina, G. P., J. Fiz. Him., **40**, nr. 10, oct. 1970, p. 2 529—2 531.

Rolul suportului la catalizatorii de alumină-platină. S-a studiat catalizatorul de alumină-platină (5% Pt — Al_2O_3) în reacția de hidrogenoliză a metilciclopentanului. Randamentul în catalizat a variat între 85 și 90%.
S-au efectuat în paralel experimentări cu hidrogen purificat de oxigen și cu hidrogen conținînd ~ 0,1% O_2, la 350°C, presiune de 50 at și raport molar H_2 : metilciclopentan de 9:1.
Selectivitatea catalizatorului, reprezentată prin valoarea lui γ (raportul *n*-hexanului la suma 2- și 3-metilpentanilor), a scăzut puțin în cazul utilizării de hidrogen conținînd 0,1% oxigen (de la 0,43—0,53 la 0,40—0,41).
Studiul influenței presiunii (10—63 at) a arătat o creștere a lui γ de la 0,33—0,37 la 0,77—0,83.
Compararea rezultatelor obținute cu datele publicate mai înainte arată o comportare similară a acestui catalizator cu cel de platină pe cărbune sau pe gel de silice și o comportare mult diferită față de catalizatorul de alumină-platină conținînd 0,3% metal.
Oxidul de aluminiu din catalizatorii de alumină-platină permite o dispersie ridicată a metalului și îi determină proprietățile catalitice, probabil ca urmare a modificării stării electronice a atomilor.

Levițkii, I. I., Minacev, H. M. și Voronin, V. V., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Him., nr. 9, sept. 1970, p. 2 007—2 011.

INGINERIE CHIMICĂ

Aprecierea datelor cinetice pentru o reacție complexă omogenă din măsurători neizoterme. Plecînd de la problema obținerii elementelor cinetice necesare dimensionării reactorului industrial de clorurare a propenei — reacția omogenă, complexă, în fază gazoasă — s-a elaborat o metodă pentru estimarea datelor cinetice la reacții neizoterme. Măsurătorile se fac în fluxul unui pilot adiabatic, determinîndu-se profilul axial al temperaturii în reactor și analizîndu-se compozițiile de intrare și ieșire.
Se iau în considerație pentru modelul cinetic formarea clorurii de alil și de diclorpropan. Se dau elementele modelului matematic al stimulării procesului și metoda optimizării pentru estimarea datelor cinetice (criteriul de optimizare, condiții secundare, domeniul parametrilor pentru calculul optimizării). Datele obținute sînt comparate cu cele experimentale constatîndu-se concordanțe; față de datele de literatură însă, apar diferențe.

Wermann, J., Chem. Tech. (Berlin) **22**, nr. 9, sept. 1970, p. 516—521.

Probleme de cristalizare. Multe din dificultățile întîmpinate la cristalizări sînt legate de condițiile necesare pentru o bună creștere a cristalelor. O cristalizare eficientă depinde de controlul suprasaturării și al formării germenilor. În lucrare au fost studiate cristalizările în instalații-pilot la bicromat de sodiu, sesquicarbonat de sodiu, acizi și amine organice.
În afară de necesitatea unui control riguros asupra suprasaturării și formării germenilor trebuie dată atenție influenței caracteristicilor de solubilitate asupra proiectării și performanței unui cristalizator, influenței solventului, a *p*H-ului soluției, a impurităților prezente etc.

Laurich, S. A. Chem. Process, Eng., **51**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 55.

Coalescența picăturilor și bulelor. Punerea în contact a două faze, fie ambele lichide, fie una lichidă și cealaltă gazoasă, intervine în numeroase operații industriale, ca, de exemplu, extracția lichid-lichid, transferul de căldură prin contact direct, absorbția gaz-lichid. În majoritatea cazurilor în aparatele folosite, una din faze este dispersată sub formă de picături sau bule, pe cînd cealaltă fază este continuă. Datorită ciocnirilor, globulele se pot „lipi" între ele sau să fie supuse unei coalescențe. De comportarea lor depinde eficacitatea aparatului.
În articol, după o scurtă descriere a fenomenului de coalescență a unei picături la o interfață plană, se prezintă diferite modele fizico-matematice ale fenomenului, subliniindu-se contradicțiile constatate între teorii. În continuare sînt trecute în revistă rezultatele experimentale, arătîndu-se influența diferiților parametri asupra coalescenței unei picături izolate și asupra vitezei de coalescență a globulelor între ele.
Lucrarea are 74 referințe bibliografice.

Perrut, M. și Loutaty, R., Chim. Ind. (Paris), Génie Chimique **103** nr. 19, noiemb. 1970, p. 2 545—2556.

Controlul duratei de retenție în evaporatoare cu film subțire. Filmele de lichid — fie filme prin curgere naturală, fie filme agitate mecanic în aparate cu film subțire — rezolvă multe etape dificile din procese datorită raportului favorabil suprafață — volum și a unui bun transfer de căldură între suprafața încălzitoare și film. Condițiile de lucru favorabile a'e evaporatorului cu film subțire permit aplicarea cu succes a principiului stratului subțire pentru funcționare, absorbție, reacții chimice și uscare.
În procesele de transfer de masă sau pentru reacții chimice este deseori de dorit să se mărească durata de retenție în evaporatoare cu film subțire fără însă să fie afectate caracteristicile de amestecare și de alimentare uniformă cu lichid.
În articol se descrie o metodă care permite să se varieze în limite largi durata de retenție, datorită unui procedeu de întîrziere a curgerii — inelul de control al duratei de retenție.
Experiențele au arătat că acest inel de control poate fi folosit și pentru raporturi de evaporare mari sau cînd este pericol de formare de depuneri pe suprafața de transfer de căldură.

Widmer, F. și Gigër, A., Chem. Process Eng., **51**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 63—65.

Hidrodinamica coloanelor cu stropire lichid/lichid. Coloanele cu stropire reprezintă cel mai simplu dintre procedee pentru a pune în contact două lichide nemiscibile și sînt ca atare mult aplicate în domeniul transferului de masă. Absența unei structuri interne și cheltuielile reduse de construcție permit folosirea aparatelor pentru o serie de lichide și un schimb de căldură prin contact direct lichid/lichid.
Pentru scopuri practice este bine ca coloanele cu stropire să lucreze în condiții de alimentare în exces, care permite trecerea unei cantități maxime de material pentru un volum dat de instalație și influențează retenția.
Se discută critic cele mai importante lucrări cu referire la hidrodinamica coloanelor cu stropire lichid/lichid, accentuîndu-se cele mai adecvate ecuații și teorii.

Liddle, C. J. și Virdee, G. S., Chem. Process Eng., **51**, nr. 11 noiemb. 1970, p. 74—85.

COROZIUNE

Coroziunea materialelor metalice în soluţii de acid fluorhidric şi în acid fluorhidric anhidru. A fost studiată comportarea unor materiale metalice (fonte, oţeluri uzuale, oţeluri înalt aliate pe bază de Cr, Ni, Mo, Ti) în soluţii de 50—90% acid fluorhidric şi în acid fluorhidric anhidru. Probele au fost făcute la 20—50°C şi timpi pînă la 64 de zile. Se dau curbele de pierdere la diverse temperaturi şi condiţii de lucru. Pentru fiecare material în parte se discută domeniul în care se recomandă folosirea. În general, oţelurile nealiate se comportă mai bine decît cele înalt aliate (X 20 Gr 13, X 8 Cr Ni Ti 18.10, X 5 Cr Ni MoTi 18.10).

Wirth, P., Köhler, W. şi Lehmann, H., Chem. Tech. (Berlin), **22**, nr. 10, oct. 1970, p. 608—612.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sinteza carburii de titan. Carbura de titan se utilizează larg în producţia aliajelor dure şi a aliajelor metaloceramice. În vederea stabilirii unei tehnologii optime de obţinere a TiC s-au cercetat condiţiile de echilibru ale reacţiei $TiO + 2C = TiC + CO$ şi s-a dedus valoarea constantei de echilibru în funcţie de temperatură. S-au stabilit condiţiile optime ale procesului de sinteză a TiC cu compoziţia apropiată de cea stoichiometrică. S-a cercetat experimental obţinerea carburii de titan la presiune atmosferică în curent de argon. O creştere a vitezei curentului de argon, proporţională cu scăderea presiunii parţiale a oxidului de carbon degajat în timpul reacţiei, favorizează deplasarea echilibrului de reacţie în sensul temperaturilor mai scăzute. În urma cercetărilor s-a stabilit că prin efectuarea reacţiei de sinteză în vid (la o presiune de 1 mm Hg) la o temperatură de 1700°C sau la presiune atmosferică, la 1750°C, în curent de argon, se obţin mostre de carbură de titan cristalină ($a = 4{,}316 \pm 0{,}001$ Å) cu compoziţia chimică apropiată de cea stoichiometrică.

Meerson, G. A., Krein, O. E., Kiparisov, S. S. şi Narva, V. K., Neorgan. Materiali, **6**, nr. 10, oct. 1970, p. 1 749—1 752.

Proprietăţile titanatului de calciu. S-a efectuat un studiu experimental comparativ a caracteristicilor unei serii de probe de titanat de calciu, $CaTiO_3$, sintetizate prin diferite metode descrise în literatură. S-a stabilit că particule de $CaTiO_3$ mai mici de un micron şi posedînd caracteristicile cele mai indicate pentru producerea materialelor ceramice se obţin prin procedeele bazate pe coprecipitarea Ca şi Ti din soluţii apoase. Cele mai fine particule (500—800 Å) de $CaTiO_3$ se obţin prin piroliza alcoolaţilor de calciu şi de titan.

Limar, T. F., Cerednicenko, I. F., Sverdlova, A. N., Veliciko, I. N. şi Barabanşcikova, R. M., Neorgan. Materiali, **6**, nr. 10, oct. 1970, p. 1 829—1 834.

Sinteza şi disocierea termică în vid a diseleniurilor de wolfram, niobiu şi tantal. Utilizînd metoda de sinteză din elementele componente, în fiole închise, s-au obţinut WSe_2, $NbSe_2$ şi $TaSe_2$ şi s-a studiat descompunerea termică a compuşilor sintetizaţi în vid de $10^{-4} - 5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg, la temperaturi de 700—1 450°C. Diseleniura de wolfram este stabilă în vid pînă la temperatura de 800°C, diseleniura de tantal pînă la 700°C, iar diseleniura de niobiu pînă la 900°C. Prin încălzirea în vid la 1000°C a $NbSe_2$ şi la 1200°C a $TaSe_2$, conţinutul de seleniu din compuşii arătaţi scade pînă la 6%, respectiv 3%, însă structura cristalină stratificată se menţine, crescînd perioada reţelei de-a lungul axei *c*. Reducerea conţinutului de seleniu din $NbSe_2$ sub 6% duce la formarea seleniurilor inferioare — Nb_3Se_3, Nb_3Se_4, Nb_5Se, iar în $TaSe_2$ sub 3% — la formarea unei seleniuri inferioare şi a două tipuri de soluţii solide, avînd structura cristalină similară cu cea a tantalului metalic.

Zelicman, A. N., Kalihman, V. L., Krein, O. E., Lobova, T. A., Glodcenko, E. P. şi Duksina, A. G., Neorgan. Materiali, **6**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 1930—34.

Sinteza borazinului prin reacţia dintre borohidrura de sodiu şi clorura de amoniu. În literatură sînt date cîteva metode pentru sinteza borazinului, compus anorganic cu formula $B_3N_3H_5$, avînd punctul de topire —58°C şi punctul de fierbere 55°C. Autorii au pus la punct un nou procedeu de sinteză a borazinului bazat pe reacţia:

$$3NH_4Cl + 3NaBH_4 \rightarrow B_3N_3H_6 + 3NaCl + 9H_2.$$

Sinteza s-a realizat în aparatură de laborator, la temperaturi de 180—190°C, timp de 15—20 min, la o presiune în reactor în timpul reacţiei de 0,5—1 atm. Produsul obţinut este stabil la temperatura ambiantă.

Volkov, V. V., Bagrianţev, G. I. şi Miakişev, K. G., J. Neorg. Him., **15**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 2 902—2 906.

Purificarea prin absorbţie a electroliţilor cu mangan cu ajutorul bioxidului de mangan. În vederea obţinerii manganului electrolitic de puritate avansată este necesară o purificare avansată şi a electroliţilor (pe bază de sulfat de mangan sau de clorură de mangan) utilizaţi în procesul de electroliză. În general, în industrie se aplică purificarea chimică sau electrochimică a acestor electroliţi. S-au stabilit condiţiile de efectuare a unui nou procedeu de purificare, bazat pe adsorbţia impurităţilor cu bioxidul de mangan, format în masa electrolitului în urma unor adaosuri de permanganat de potasiu. După adaugarea $KMnO_4$, electrolitul se agită timp de 6—8 ore şi apoi se filtrează în vederea separării precipitatului de MnO_2, împreună cu impurităţile adsorbite de acestea. S-a stabilit cu ajutorul analizelor colorimetrice că procedeul propus permite o purificare avansată de ionii Fe, As şi Mo şi, într-o măsură mai mică, de ionii Cu şi Zn.

Ozol-Kalnin, G. A., Izv. Akad. Nauk. Latv. SSR, Ser. Him., nr. 5, 1970, p. 523—526.

Spectrul fotoelectronic al XeF_2. Descoperirea fluorurilor de Xenon în 1962 a fost urmată de o discuţie largă cu referire la structura electronică a acestor compuşi, bazată în special pe scheme de combinare liniară de orbitali atomici şi orbitali moleculari.

În articol sînt prezentate informaţiile obţinute prin spectrul fotoelectronic al XeF_2, asupra a şase stări electronice găsite la ionul XeF_2^+. Potenţialele de ionizare adiabatică, potenţialele de ionizare verticală şi probabilităţile de ionizare relativă pentru aceste stări sînt comparate cu prevederile teoretice.

Brehm, B., Menzinger, M. şi Zorn, Ch., Can. J. Chem., **48**, nr. 20, oct. 1970, p. 3 193—3 196.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Situaţia mondială în producţia clorului. Pe baza celor mai recente date se prezintă nivelul mondial actual în domeniul producţiei clorului, dezvoltarea noilor unităţi de producţie, necesarul de clor şi consumatorii principali. Se arată procedeele cele mai moderne de producţie şi valoarea amortizărilor corespunzătoare. Pe baza unor interpretări matematice a datelor privitor la dinamica preţurilor clorului în S.U.A. în ultimele două decenii se estimează preţurile probabile ale clorului pe piaţa mondială, pînă în anul 1975.

Misiuwianec, M. şi Nowak, H., Chemik, **23**, nr. 10, oct. 1970, p. 375—380.

Producerea de abur la presiune înaltă în interiorul unui reactor de sinteză de amoniac şi utilizarea aburului la presiune înaltă într-o linie de fabricaţie de amoniac cu capacitate mare. Reglarea temperaturii în reactor este un factor esenţial la fabricarea amoniacului. În procedeul Montecatini Edison, sistemul de reglare a temperaturii constă în divizarea masei de catalizator în mai multe straturi distincte, aşezate pe tabere perforate. Acest sistem a fost ulterior perfecţionat în sensul reducerii numărului de straturi de catalizator şi producerii directe de abur — 130 kg/cm² (abs.), — cu o recuperare de 580 000 kcal/t amoniac produs. Acest abur, ca şi cel obţinut în unităţile de reformare, este utilizat pentru funcţionarea turbinelor principalelor aparate.

Este descris noul tip de reactor conceput şi experimental la scară-pilot în Italia, urmînd ca în viitorul apropiat să fie date în funcţiune şapte instalaţii industriale de 600 t/an NH_3.

În continuare se analizează producerea aburului la presiune înaltă în legătură cu bilanţul energetic şi cel termic a unei linii de fabricare a amoniacului.

Borelli, T., şi Nardin, G., Chim. Ind. (Paris), Génie Chimique, **103**, nr. 19, noiemb., 1970, p. 2 481—2 487.

Tehnologia de obţinere a sulfului elementar din gaze metalurgice prin procedeul cu sulfuri. A fost elaborată o nouă tehnologie de obţinere a sulfului elementar din gazele cu sulf din metalurgia neferoasă, bazată pe trecerea

gazelor cu SO_2 peste o sulfură metalică, care reduce SO_2 pînă la sulf elementar, oxidîndu-se concomitent pînă la sulfat:

$$2SO_2 + MeS = MeSO_4 + S_2$$

Procedeul propus s-a experimentat utilizîndu-se drept reducător sulfura de calciu, obținută prin reducerea ghipsului, $CaSO_4$, la temperatura de 750—800°C, cu gaze reducătoare, bogate în CO. Se dă schema instalației de laborator pentru obținerea sulfului elementar din gaze care conțineau 35% SO_2.

Semavin, I. N. și Lebedi, Țvet.ᵗ Metalli, **43**, nr. 10, oct. 1970, p. 23—25.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Purificarea staniului de impurități prin încălzire în vid la 1 450°C. Staniul de înaltă puritate (> 99,999%) se utilizează în tehnica semiconductoarelor. În vederea obținerii staniului de înaltă puritate, s-a cercetat purificarea staniului prin încălzirea în vid (10^{-4} — 10^{-5} mm Hg), la temperatura de 1 450°C, timp de 1,5—2 ore. Impuritățile de Cd, Zn, Fe, As, Sb, Pb, Bi, Li, In, Tl, Mn, Ga, Be, Ag, Mg, se îndepărtează în mod eficient; Pt, Pd, V, Ti, Au, Co, Ba, Ni, Fe, Cr, Sc, Y rămîn în topitură; Al, Si, Ca, Cu, Ge se repartizează uniform între Sn condensat (purificat) și topitura rămasă.

Aleksandrov, B. N., Udovikov, V. J. și Kalinciuc, S. V. Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., nr. 5, sept.-oct., 1970, p. 110—115.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Rafinarea anodică a bismutului. S-a cercetat rafinarea anodică a bismutului în vederea purificării de plumb, într-un electrolit format dintr-un amestec topit de NaCl — $CaCl_2$, formînd un eutectic cu 48,5% mol. NaCl și 51,5% mol. $CaCl_2$, cu punctul de topire de 504°C. S-au studiat: influența densității de curent anodice asupra cineticii procesului de rafinare și gradul de purificare a bismutului. S-a stabilit că procesul decurge în condiții optime la valori ale densității de curent anodice cuprinse între 0,4 și 0,8 A/cm². Rafinarea este facilitată de agitarea intensă a electrolitului. Pentru obținerea unui produs finit cu un grad de puritate ridicat (10^{-3}% Pb în Bi) se recomandă utilizarea bismutului cu un conținut de 0,1—1% Pb drept materie primă pentru rafinare.

Șavga, V. A., Vigdorovici, V. N., și Samson, I. U., Izv Akad. Nauk, SSSR, Metalli, nr. 5, sept.-oct. 1970, p. 101—109.

Îmbunătățirea indicilor tehnologici și a securității muncii în procesul de cernere a pulberii de zinc. În legătură cu creșterea din ce în ce mai mare a cererilor de praf de zinc pe piața mondială și cu extinderea utilizărilor acestuia, în cadrul uzinei „Silezia" din R. P. Polonă s-au întreprins o serie de cercetări la scară industrială, privind atît îmbunătățirea indicilor tehnologici, cît și mărirea gradului de securitate a muncii (pulberea de zinc este piroforică). Se dă schema unui cernător tambur, cu lungimea de 2500 mm și diametrul interior de 900 mm, recomandat pentru sortarea granulometrică a pulberii de zinc, precum și schema de ansamblu a instalației de sortare. Se prezintă date asupra diferitelor sortimente de pulbere de zinc obținute prin mai multe tehnologii.

Sliwa, A., Rudy Metale Niezelazne, **15**, nr. 9, sept. 1970, p. 456—462.

Obținerea fibrelor metalice (whiskers) de cupru și cobalt prin reducerea cu hidrogen a clorurilor de cupru și cobalt. Cristalele metalice fibroase, filiforme, denumite uzual „whiskers", prezintă caracteristici structurale specifice, care le conferă proprietăți mecanice superioare. S-a cercetat reducerea cu hidrogen a clorurilor de cupru, $CuCl_2$ și $CuCl_2 . 2H_2O$, la temperaturi de 650—850°C și a clorurilor de cobalt, $CoCl_2$ și $CoCl_2 . 4H_2O$, la temperaturi de 500—650°C, în vederea obținerii cristalelor filiforme ale metalelor corespunzătoare. S-a constatat că adaosurile de fier (sub formă de $FeCl_2$) în șarjele de cloruri de cupru influențează favorabil procesul de creștere a cristalelor, lungimea unor cristale ajungînd pînă la 50 mm, la diametre de 0,02—0,05 mm.

Uliasz, T., Rudy Metale Niezelazne, **15**, nr. 9, sept. 1970, p. 471—474.

LACURI ȘI VOPSELE

Procedee de obținere a galbenului de crom depus pe suport de silice. S-au verificat experimental și s-au pus la punct trei procedee de obținere a galbenului de crom pe suport de silice, bazate pe obținerea pigmentului din următoarele materii prime: 1) SiO_2 (nisip sau alt tip de silice), PbO, CrO_3; 2) SiO_2, miniu de plumb (90% Pb_3O_4), PbO, CrO_3; 3) SiO_2, $Pb(NO_3)_2$, CrO_3. S-a stabilit influența pe care o exercită asupra calității produsului finit următorii parametri: materia primă silicioasă (nisip, silice-deșeu, argilă), granulația silicei, diluția suspensiilor în decursul procesului de depunere, temperatura de lucru, durata calcinării, raportul dintre cantitatea de suspensie și cea de silice-suport. Dintr-un calcul tehnico-economic estimativ rezultă că pigmentul galben de crom depus pe silice revine la un preț de cost cu circa 40% mai mic față de cel al galbenului de crom uzual.

Bandrowska, C., Przem. Chem., **49**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 657—659.

Procese de difuziune la sisteme de vopsele pigmentate și influența lor asupra efectului anticorosiv. II. În continuarea lucrării cu privire la procesele de gonflare și difuziune la filme de vopsele pigmentate (Farbe Lack, 72 1966, p. 1 179—1 190) se prezintă și se discută experiențele efectuate în această direcție.

Se ajunge la concluzia că comportarea unei vopsele este direct proporțională cu apa difuzată prin ea, respectiv că există o directă legătură între difuziunea apei prin vopsea și acțiunea anticorosivă a acesteia. De aici rezultă importanța pigmenților udabili, pentru protecția anticorosivă.

Kresse, P., Farbe Lack, **76**, nr. 12, dec. 1970, p. 1 209.

Despre dispersarea pigmenților. Dispersarea unui pigment în liant influențează în mod hotărîtor proprietățile sale aplicative.

În lucrare sînt descrise cercetările efectuate cu aparatură și metode moderne de laborator în legătură cu această problemă în cazul unor cerneluri de tipografie și offset, precum și a unor sisteme de lacuri. S-a constatat că la o serie de pigmenți, procesul de dispersare nu este cauzat în esență de repartiția mecanică a aglomeratelor de pigment, ci de udarea suprafeței pigmentului de către componenții liantului. O temperatură mai ridicată favorizează dispersarea, deci mărește calitățile aplicative ale pigmentului. La pigmenții mai greu dispersabili s-a constatat că o dată cu creșterea temperaturii de dispersare (pînă la 50°C) se intensifică nuanța lacurilor și cernelurilor, precum și viscozitatea acestora. Paralel se produce o îmbunătățire a luciului și a transparenței tiparului.

Sînt discutate diferite aspecte legate de aplicarea combinată a unor aparate de dispersie.

Herbst, W., Farbe Lack, **76**, nr. 12, dec. 1970, p. 1 190.

CHIMIE ORGANICĂ

Olefina ciclică C_6F_{10} produsă prin fluorurarea electrochimică a unor acizi aromatici. Olefina ciclică C_6F_{10} este materia primă pentru producerea unei serii de derivați fluorurați, ca, de exemplu, hexafluorbenzenul sau acidul perfluoradipic.

În lucrare se studiază condițiile de fluorurare electrochimică a clorurii de benzoil și a anhidridei ftalice cînd rezultă $C_6F_{11}COF$ care prin tratare cu apă dă C_6F_{10} și $C_6F_{11}H$.

Gambaretto, G., Troilo, G. și Napoli, M., Chim. Ind (Milano), **52**, nr. 11, noiemb., 1970, p. 1 097—1 102.

Sinteza acilsulfamidelor prin reacția nitrililor, amidelor și anhidridei sulfurice. A fost studiată obținerea N,N′-bis-acetilsulfamidelor dintr-un amestec de amide, nitrili și anhidridă sulfurică.

Prin reacția trifluor-, triclor-, diclor- și tribromacetamidelor cu anhidridă sulfurică și apoi cu nitrili s-au obținut N, N′-diacetilsulfamide avînd la atomii de azot fie același substituent acil, fie substituenți diferiți.

Randamentele au fost cuprinse între 90 și 97%, exceptînd N-benzoil-N′-trifluoracetilsulfamida, care s-a obținut cu un randament de 37%.

Este propusă schema mecanismului acestei reacţii.
Prin hidroliza N,N′-diacilsulfamidelor avînd ca substituent gruparea trifluoracetil s-au sintetizat N-acilsulfamide cu randamente cuprinse între 27 şi 86%.

Zilberman, E. N., Miciurin, A. A. şi Sivenkov, E. A., J. Org. Him., **6**, nr. 11, noiemb., 1970, p. 2 220–2 223.

Sinteza percarbonaţilor conţinînd gruparea imidică. Se descrie obţinerea unor noi esteri ai acidului percarbonic, şi anume bis-[N-(etilen)-succinimid]-, bis-[N-(etilen) ftalimid] peroxidicarbonaţi, *terţ*-butilperoxi-[N-(etilen) succinimid]- şi *terţ*-butilperoxi-[N-(etilen)-ftalimid]-carbonaţi, cu randamente cuprinse între 64 şi 86%.
La descompunere termică în benzen şi dimetilformamidă, bis-[N-(etilen)-succinimid]- şi bis-[N-(etilen)-ftalimid] peroxidicarbonaţii se supun unei cinetici de ordinul întîi.
Pe baza constantelor vitezelor de descompunere s-au calculat valorile energiei aparente de activare, atît în cazul utilizării dimetilformamidei ca şi în cazul benzenului constatîndu-se influenţa naturii dizolvantului asupra vitezei descompunerii termice.

Fomin, V. A., Lihterov, V. O. şi Etlis, V. S., J. Org. Him., **6**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 2 236–2 238.

Izomerizarea 1-butenei pe zeoliţi de tip X şi Y în regim cu circulaţie continuă. 1-Butena este izomerizată la 150–350°C utilizîndu-se drept catalizatori zeoliţi de tip X şi Y avînd un raport SiO_2/Al_2O_3 egal cu 2,4 şi 4,1 sub formă de compuşi cu Co, Cr şi Ni. Aceşti zeoliţi sînt obţinuţi prin schimb ionic din produşii iniţiali de tip NaX şi NaY.
Se arată gradul de transformare a ionului de Na în cationii respectivi, procentul de oxid de metal în catalizator, dependenţa gradului de transformare de timpul de contact pentru NaCoX şi NaCoY, influenţa timpului de contact şi a temperaturii asupra gradului de transformare şi asupra modificării raportului între izomerii *trans-cis* ai 2-butenei şi asupra selectivităţii procesului.
Zeoliţii de tip Y cu Co, Ni şi Cr sînt mai activi decît zeoliţii corespunzători de tip X în reacţia de izomerizare a 1-butenei. Diferiţi zeoliţi de tip X şi Y substituiţi cu cationi prezintă aceeaşi selectivitate în izomerizarea 1-butenei în cazul unui regim de circulaţie continuu.

Ermilova, M. M. şi Griaznova, Z. V., J. Fiz. Him. **40**, nr. 10, oct. 1970, p. 2 581–2 584.

Despre formarea de complecşi în timpul cicloaminării catalitice a monoetanolaminei. Pe suprafaţa catalizatorului de cobalt depus pe alumină în timpul procesului catalitic se formează aminocomplecşi a căror transformare duce la produsul final — piperazină. Sînt date proprietăţile compuşilor complecşi obţinuţi prin reacţia clorurilor de cobalt cu oxietilendiamina (culoare, λ_{max}. conţinut % în Co, N, Cl). Prelucrarea catalizatorului Co/Al_2O_3 după efectuarea reacţiei de cicloaminare a monoetanolaminei cu apă duce la formarea unui complex al Co^{3+} cu diferite amine (oxietilendiamină, monoetanolamină, etilendiamină, aminoetilpiperazină), care intră în compoziţia amestecului de reacţie.
Sînt date spectrele electronice de absorbţie a complecşilor (roşu-violet de Co (oxietilendiamină)$_3Cl_3$,galben de Co(oxietilendiamină)$_3Cl_3$ şi a complexului separat după prelucrarea catalizatorului). Se propune schema formării piperazinei din monoetanolamină pe catalizator de cobalt depus pe alumină în termenii chimiei coordinative.

Karpeiskaia, E. I. şi Boroşkova, L. S., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 12, dec. 1970, p. 2 716–2 721.

Influenţa efectelor polare ale substituentului în reacţiile de acilare a fenolilor. S-a studiat acilarea fenolilor substituiţi (4-nitro-, 3-nitro, 4-acetil-, 3-acetil-, 3-metoxi-4-metil-, 4-*terţ*-butil-, 2,4-dinitro-, 2-nitro-, 2-clor-, 2-*terţ*-butil-, 2-acetil-) cu clorură de benzoil în dicloretan la 25 ± 0,1°C. Conversia totală a clorurii de benzoil a fost în toate cazurile apropiată de 100%.
Acilarea s-a efectuat în mediu de amină (trietanolamină şi piridină). În cazul acilării în prezenţa unei amine terţiare puternic bazice (trietanolamina) influenţa polară a substituentului corespunde schemei generale a catalizei bazice. Datele cinetice obţinute la utilizarea unei amine slab bazice (piridină) la trecerea de fenoli cu aciditate mai ridicată la fenoli cu aciditate mai scăzută fac să se presupună modificarea mecanismului de reacţie, cataliza bazică generală fiind înlocuită cu cea nucleofilă.

Vinogradova, S. V., Vasnev, V. A., Korşak, V. V., Vasiliev, A. V. şi Perfilov, I. I., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 9, sept. 1970, p. 2 138–2 140.

Rolul paladiului metalic în descompunerea reducătoare a clorurii de π-alilpaladiu în soluţii apoase alcaline. Descompunerea reducătoare a clorurii de π-alilpaladiu în soluţii apoase alcaline se caracterizează prin existenţa unei perioade de inducţie, după care viteza de reacţie creşte trecînd printr-un maxim ca apoi să scadă. Durata perioadei de inducţie şi poziţia punctului de maxim depind de condiţiile efectuării experienţei.
Caracterul complicat al dependenţei vitezei de reacţie de concentraţie a clorurii de π-alilpaladiu este legat de acţiunea autocatalitică a produşilor săi de descompunere (paladiu metalic şi alcool alilic).
Viteza descompunerii reducătoare a clorurii de π-alilpaladiu în apă şi apă grea sînt aceleaşi în limitele preciziei metodei (≃ 5%).
Rezultatele obţinute s-au interpretat în cadrul mecanismului care include formarea intermediară a hidroxicomplexului $[C_3H_5PdCl(OH)]^{\ominus}$, a cărui transpoziţie internă duce la formarea alcoolului alilic, care apoi reduce a doua moleculă a complexului pe suprafaţa paladiului metalic.

Belov, A. P., Zahariev, A. I., Moiseev, T. I., Saţko, N. G. şi Sirkin, I. K., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 12, dec. 1970, p. 2 681–2 685.

Hidroformilarea olefinelor în prezenţă de $Ru_3(CO)_{12}$. A fost efectuat un studiu al hidroformilării unor olefine în prezenţă de $Ru_3(CO)_{12}$ drept catalizator: informaţiile obţinute au fost confruntate cu cele obţinute în studii analoge efectuate cu $Co_2(CO)_8$ şi $Rh_4(CO)_{12}$ drept catalizatori. S-a constatat că în cazul catalizatorului de ruteniu, condiţiile de reacţii sînt mai drastice. Compoziţia izomerică a produşilor de hidroformilare este practic independentă de condiţiile de reacţie în domeniul de temperatură şi presiune studiat.
De asemenea a fost urmărită influenţa presiunilor parţiale ale oxidului de carbon şi hidrogenului, precum şi influenţa concentraţiilor de olefină şi catalizator asupra vitezei de hidroformilare a ciclohexenei.

Braca, G., Sbrana, G., Piacenti, F. şi Pino, P., Chim. Ind. (Milano), **52**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 1 091—1096.

INDUSTRIA ORGANICĂ

Utilizarea hidrogenului sulfurat gazos provenit din producţia sulfurii de carbon pentru producerea dodecilmercaptanului terţiar. S-a stabilit posibilitatea utilizării hidrogenului sulfurat provenit din producţia sulfurii de carbon pentru fabricarea dodecilmercaptanului terţiar. Înlocuirea H_2S pur, produs special în vederea sintezei mercaptanului, prin H_2S subprodus de fabricaţie, nu atrage după sine nici o scădere a caracteristicilor produsului finit. Din punctul de vedere al economicităţii materiilor prime, cea mai indicată tehnologie pentru sinteza dodecilmercaptanului terţiar s-a dovedit a fi sinteza din H_2S şi tetramerul propenei. Produsul obţinut din materiile prime arătate are caracteristici similare cu cele ale produselor de import.

Regula, S. şi Kardoš, E., Chem. Prům., **20/45**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 519–521.

Unele probleme tehnologice legate de obţinerea sării de sodiu a acidului 2,4-D. Obţinerea sării de sodiu a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic — herbicid cu o largă utilizare — se bazează de cele mai multe ori pe reacţia de condensare a 2,4-diclorfenolului cu acidul cloracetic, în prezenţă de hidroxid de sodiu. Se arată influenţa pe care o exercită raportul dintre reactivi şi compoziţia diclorfenolului tehnic, utilizat în proces, asupra desfăşurării reacţiei de condensare şi a caracteristicilor produsului finit. Se analizează comparativ tehnologiile de purificare ale sării de sodiu a acidului 2,4-D, şi anume: extracţia cu solvenţi organici; distilarea cu vapori de apă; distrugerea impurităţilor cu agenţi de oxidare; spălarea cu soluţii. Dintre procedeele enumerate, ultimele două sînt cele mai eficiente la scară de producţie.

Przondo, J., şi Adamkowski, W., Przem. Chem., **49**, nr. 11 1970, p. 649–653.

MEDICAMENTE

Sinteza unor substanţe cu acţiune antiinflamatorie potenţială din seria benztriazolului. Prin reacţia dintre benztriazol cu halogenuri de aril sau acil se obţin 1-aril- şi 1-acil benztriazoli, iar prin reacţia dintre benztriazol şi halogenuri de aralchil rezultă 1-aralchilbenztriazoli. Dintre aceste substanţe, în special 1-cinamilbenztriazolul manifestă acţiune antiinflamatorie.

Kreutzberger, A. şi Dietz, E. Arzneim.-Forsch., **20**, nr. 11, noiemb., 1970, p. 1 723–1 725.

2-Aminoalcani şi activitatea lor antimicrobiană. Au fost sintetizate o serie de 2-aminoalcani şi săruri ale lor, de formulă generală:

$$CH_3(CH_2)_n\underset{|}{\overset{CH_3}{CH}}\cdot NH_2\cdot HX$$

(unde $n = 7-17$ şi HX = un rest de acid organic sau anorganic), cărora li s-a studiat acţiunea antibacteriană şi antimicotică. S-a constatat că cea mai bună acţiune antibacteriană o prezintă 2-aminotridecanul, iar cea mai bună acţiune antimicocică, 2-aminoalcanii cu $C_{14} - C_{16}$.

Întrucît soluţiile apoase ale multor săruri de 2-aminoalcani sînt superficial active s-a determinat dependenţa tensiunii superficiale a unor soluţii apoase 0,01% de clorhidraţi de 2-aminoalcani de lungimea catenei. S-a constatat că substanţele cu mare eficacitate în domeniul $C_{13} - C_{17}$ manifestă o micşorare considerabilă de tensiune superficială.

2-Aminoalcanii pot da şi săruri de adiţie cu fenoli adecvat substituiţi. Bună acţiune antibacteriană şi antimicotică manifestă, în special, compusul de adiţie a 2-aminotridecanului cu 2-clor-4-nitrofenol (denumit în CSR „nitrofungin"). Sînt studiate acţiunile antimicotice ale undecilonatului şi 2-clor-4-nitrofenolatului de 2-aminotridecan în comparaţie cu cele ale componenţilor individuale, ale sărurilor, precum şi ale unor substanţe cunoscute cu acţiune antimicocică.

La multe substanţe foarte active s-au mai determinat toxicitatea şi acţiunea iritantă.

Leiner, Y., Simek, A. şi Capek, A., Pharm., Ind., **32**, nr. 10 a oct. 1970, p. 940—943.

Medicamente neurotrope şi psihotrope. Articolul reprezintă lucrările experimentale efectuate în ultimele două decenii în domeniul agenţilor neurotropici şi psihotropici efectuate în Institutul de cercetări pentru farmacie şi biochimie din Praga. Aceste lucrări se bazează pe un studiu sistematic între structură şi activitatea antihistaminică. Astfel au fost preparate amine derivate din sisteme triciclice conţinînd un inel central de şapte atomi care manifestă un deosebit interes. Pe această cale au pornit cercetările asupra unor derivaţi de dibenzo (*a, d*) cicloheptenă, morfantridină, dibenzo (*b, f*) (1, 4) tiazepină şi dibenzo (*b, f*) oxazepină.

Prima serie de lucrări experimentale au dus la o grupă de medicamente antidepresive de tipul amitriplinei. Din molecula de amitriplină s-a obţinut analogul ei „protiadenă" un derivat al dibenzo (*b, e*) tiepinei, care s-a dovedit foarte eficient la stări depresive. În urma studiilor efectuate asupra grupei de analogi ai protiadenei s-au mai descoperit şi alte medicamente antidepresive şi antihistaminice, ca, de exemplu, „metiadena" şi „ditiadena".

Din seria derivaţilor sistemului izomeric de dibenzo (*b, f*) tiepină s-a mai descoperit 10 (4-metilpiperazino)-10,11-dihidrobenzo (*b, f*) tiepina („peratiepină") cu activitate neuroleptică, de la care, prin modificări structurale s-au obţinut un număr de analogi foarte activi, ca, de exemplu, derivatul 8-cloro („octoclortepina"). Lucrarea are 258 referinţe bibliografice.

Protiva, M. Pharm., Ind. **32**, nr. 10 a-oct., 1970 p. 923—935.

CHIMIE ANALITICĂ

Utilizarea calculatoarelor la elucidarea structurilor substanţelor organice cu ajutorul metodelor spectroscopice. Se descrie un sistem de identificare a compuşilor organici pe baza datelor spectroscopice (masă, infraroşu, rezonanţă nucleară, ultraviolet) cu ajutorul calculatoarelor. Spectrele substanţelor necunoscute sînt comparate cu cele de referinţă din memoria calculatorului. Se elaborează programe extrem de flexibile care selectează automat strategia de cercetare şi conduc la ţinerea la zi a datelor din memorie, asigurînd adaptarea continuă la necesităţi.

Se dau exemple pentru codarea spectrelor R.M.N., pentru aprecierea semnificaţiei datelor etc.

Erni, F. şi Clerc, J. T., Chimia, **24**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 388–393.

Cromatografia de gaz-lichid a unor substanţe farmaceutice. Sînt prelucrate condiţiile utilizării cromatografiei de gaz-lichid pentru analizarea unei mari grupe de substanţe farmaceutice (hexametilentetramină, fenacetină, *p*-cloracetanilidă, anestezină, cofeină, barbital, codeină, fenobarbital etc.).

Este arătată posibilitatea controlului prin această metodă a compoziţiei unui amestec conţinînd mai mulţi componenţi. Pentru cercetarea preparatelor farmaceutice s-au determinat valorile volumelor individuale de retenţie şi, pentru prima oară, s-au determinat indicii de retenţie Kovacs.

La analiza preparatelor farmaceutice prin metoda cromatografiei de gaz-lichid de mai mare perspectivă s-a dovedit a fi utilizarea coloanelor cu faze lichide cu polaritate ridicată, de exemplu succinat de neopentilglicol).

Riabţeva, I. M., Kuleşova, M. I., Rudenko, B. A. şi Kucerov, V. F., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 12, dec. 1970, p. 2 676–2 680.

Analiza compuşilor piridinici prin metoda cromatografiei de gaz-lichid. A fost elaborată o nouă metodă de analiză pentru determinarea piridinei şi a derivaţilor acesteia (α-, β- şi γ-picoline, 2,6-lutidină, 2,4,6-colidine ş.a.). Metoda a fost pusă la punct în vederea analizării produşilor rezultaţi în urma procesului de oxidare catalitică blîndă, în fază gazoasă, a alchilpiridinelor cu oxigenul din aer, în prezenţa vaporilor de apă. Determinările s-au efectuat cu ajutorul cromatografului tip „Ţvet-2" cu detector de ionizare. Coloanele de cromatografiere s-au umplut cu „Apiezon M" şi „Twin-80" pe suport de „Cromosorb W". Se dau condiţiile de lucru pentru efectuarea determinărilor cantitative.

Avots, A., Glemite, G., şi Şaţ, V., Izv. Akad. Nauk., Latv. SSR, Ser. Him., nr. 5, 1970, p. 559–563.

ORGANIZARE

Probleme ale energeticii uzinelor chimice. Se discută căile de ridicare a eficienţei energeticii uzinale şi de coborîre a consumurilor specifice de energie în producţia chimică. Se recomandă optimizarea la planificarea noilor investiţii sau la reconstruirea instalaţiilor de asigurare cu energie sau de utilizare.

Se arată că la astfel de procese de optimizare, pe lîngă energetica procesului dat, trebuie neapărat luate în consideraţie relaţiile energetice ale instalaţiilor de asigurare cu energie şi ale instalaţiilor cu consum de energie. Se dau exemple în domeniul industriei chimice atît pentru instalaţii propriu-zise (obţinerea azotului pur), cît şi adiacente (instalaţii de răcire etc.).

Andereggg, H., Chem. Tech. (Berlin) **22**, nr. 10, oct. 1970, p. 625–627.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14. Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică «Arta Grafică». Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 43404

DIN CALENDARUL MANIFESTĂRILOR: CONGRESE ŞI EXPOZIŢII ÎN LUME

5—6 aprilie: Salford (Anglia), Simpozion internaţional cu privire la compuşii organici polihalogenaţi.

5—7 aprilie: Brighton (Anglia), Congres şi expoziţie internaţională de criogenie.
aprilie: Viena (Austria), Al XI-lea simpozion european cu privire la peptide.
Secret.: Institut de biochimie, Bâtiment 432, Faculté des Science F-91-Orsay

18—23 aprilie: Haga (Olanda), Conferinţă internaţională cu privire la extracţia cu solvenţi (I S E C 1971).
Secret.: C. Hanson, U. of Bradford, *Bradford* 7 Yorksire Anglia.

19—25 aprilie: Puteaux (Franţa), Salon internaţional de chimie; A IX-a expoziţie internaţională de chimie industrială, inginerie chimică, tehnică nucleară, protecţia contra coroziunii.

22—24 aprilie: Paris (Franţa), Conferinţă internaţională cu privire la inginerie chimică.

22—30 aprilie: Hanovra (R.F.G.) Tîrgul de la Hanovra.

3—8 mai: Budapesta (R. P. Ungară), Conferinţă internaţională cu privire la protecţia contra coroziunii cu acoperiri organice (a 61-a Manifestare a Federaţiei europene de coroziune).
Secret.: Gépipari Tudomanyos Egyesület, Szabadság, tér. 17, Budapest V, Ungaria.

9—14 mai: New Delhi (India), Simpozion internaţional cu privire la evoluarea fertilităţii solului şi folosirea îngrăşămintelor în condiţii tropicale şi subtropicale.
Secret.: J. S. Kanvar, Indian Soc. of Soil Science; Dir. of Soil Science and Agricultural Chemistry, Indian Agricultural Research Inst., New Delhi, India.

10—15 mai: Viena (Austria), Al VI-lea Congres mondial cu privire la prevenirea riscurilor profesionale.

12—14 mai: Harrogate (Anglia), Conferinţă şi expoziţie internaţională cu privire la tehnologia pulberilor şi solidelor în vrac.

17—19 mai: Wiesbaden (R.F.G.), Conferinţa internaţională de cauciuc.
Secret.: Deutsche Kautschuk — Gesellschaft, Zeppelinallee 69, 6000 Frankfurt/Main, Deutsche Bundesrepublik.

24—28 mai: Bruxelles (Belgia), „P.R.P.-Automation", A II-a expoziţie internaţională din industriile de hîrtie, cauciuc şi materiale plastice, Bruxelles (Belgia).

24—30 mai: Milano — (Italia), Al 7-lea Ipak — Ima (Salon internaţional: ambalaj şi condiţionare, maşini pentru industria alimentară, mînuire).

27—28 mai: München (R.F.G.), Al II-lea Simpozion internaţional cu privire la aspecte chimice şi toxicologice ale mediului înconjurător.
Secret.: Institut für Oekologische Chemie, D-5201 Berlinghaven Schloss Bundesrepublik Deutschland.

2—4 iunie: München (R.F.G.), Al III-lea Congres mondial de fibre chimice
Secret.: M. L. C. Bary, Syndicat Français des Textiles Artificiels, 55, Rue la Boétie, 75, Paris, -8e.

2—5 iunie: Helsinki (Finlanda), Al III-lea Congres internaţional cu privire la comanda proceselor cu ajutorul maşinilor electronice digitale.
Secret.: 3 IFAC/IFIP Conf., Box 10192 Helsinki 10, Finland.

5—12 iunie: Paris (Franţa), Congres internaţional I.C.F. cu privire la tema: „Ştiinţele şi tehnicele anului 2 000".

7—12 iunie: Paris Puteaux (Franţa), Al III-lea salon internaţional cu privire la tratarea suprafeţelor şi finisarea industrială.

8—12 iunie: Bâle (Elveţia), Salon internaţional de tehnică sanitară — ape, ape reziduale, deşeuri, aer, zgomot.
Secret.: Fóire Luisse d'Echantillons 4 000 Bâle 21, . . .

8—13 iunie: Bruxelles (Belgia), Al III-lea salon industrial al ambalajului „Propack".

9—12 iunie: Baden-Baden (R.F.G.), Al IX-lea Congres al Federaţiei internaţionale a asociaţiilor coloniştilor şi chimiştilor textilişti.
Secret.: Max Peter, Secry., Postfach 94. 4 000. Baslaf, Switzerland.

13—18 iunie: Moscova (U.R.S.S.), Al VIII-lea Congres mondial de petrol.
Secret.: British National Committee, W. PC, 61, New. Cavendish Street, London W I M 8 A R (Anglia).

14—17 iunie: Ottawa (Canada), Simpozion internaţional cu privire la identificarea şi măsurarea poluanţilor din mediul înconjurător. (I U P A C).
Secret.: M. K. Ward, Exec. Secr. c/o Nat. Research Council of Canada — Ottawa 7, Ontario Canada.

20—23 iunie: Montreal (Canada), Conferinţa internaţională cu privire la reactori nucleari şi radioizotopi.
Secret.: Canadian Nuclear Association, 11, Ouest rue Adelaide Street West, Toronto 1, Canada.

30 iunie — 6 iulie: Amsterdam (Olanda), Conferinţa internaţională cu privire la particule elementare.
Secret.: E.W.D. Steel, CERN, Meyrin, 1211 Geneva 23 Suisse.

28 iunie — 2 iulie: Bucureşti (R. S. România), A VIII-a sesiune a conferinţei mondiale de energie.

5—8 iulie: Nottingham (Anglia), Simpozion internaţional cu privire la chimia acetilenelor, alenelor şi cumulenelor.
Secret.: dr. John, F. Gibson, The Chemical Society, Burlington House, London W I V O B N, U.K.

5—9 iulie: Marsilia (Franţa), A III-a Conferinţă internaţională cu privire la creşterea cristalelor.
Secret.: Dr. B. Mutaftshiev, Laboratoire de minéralogie — cristallographie, Université d'Aix — Marseille, France.

6—9 iulie: Praga (R. S. Cehoslovacă), Al IV-lea Simpozion european: Alimentare. Ultimele progrese în ingineria din industria alimentară, cu atenţie specială problemelor de proteine, enzime şi arome din alimente. A 105-a manifestare a Federaţiei europene de inginerie chimică.
Secret.: D. W. Fritsche, Gesellsch. Deutscher Chemiker — 6 000 Frankfurt/Main, Postfach 119075, Deutsche Bundesrepublik.

6—9 iulie: Newcastle-upon-Tyne (Anglia), Simpozion internaţional cu privire la prevenirea pierderilor în industriile de transformare. A 106-a manifestare a Federaţiei europene de inginerie chimică.

12—14 iulie: A II-a conferinţă internaţională de calorimetrie.

13—16 iulie: Cambridge (Anglia), Simpozion internaţional cu privire la sinteza în chimia organică.
Secret.: D. John F. Gibson, The Chemical Society, Burlington House, London, W I V O B N, U.K.

15—24 iulie: Washington (S.U.A.), A XXVI-a Conferinţă internaţională de chimie pură şi aplicată.
Secret.: I U P A C Secr. 2—3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford O X 4 3 Y F, U.K.

18—23 iulie: Durham (Anglia), Al VI-lea Simpozion internaţional cu privire la chimia fluorului.
Secret.: Dr. John F. Gibson, The Chemical Society, Burlington House, London, W I V O B N U. K.

25—31 iulie: Boston, Mass (S.U.A.), Al XXIII-lea Congres internaţional de chimie pură şi aplicată.
Secret.: A. T. Winstead, Director c/o. American Chemical Society, 1155, 16 th Street, N. W., Washington. D.C. 20036, S.U.A.

16—21 august: Moscova (U.R.S.S.), Conferinţă internaţională cu privire la chimia compuşilor organometalici.
Secret.: A. N. Nesmeyanov, Comitetul de organizare al celei de a V-a conf. inter. de chimia compuşilor organo-metalici, Vavilova 28, Moscova, 53—312, U.R.S.S.

23—28 august: Davos (Elveţia), A treia conferinţă internaţională de analiză termică.
Secret.: Dr. Max Müller — Vonmoos, Sonneggstrasse 5, 8006 Zurich, Suisse.

27 august — 3 septembrie: Washington (S.U.A.), Al XIII-lea congres internaţional al frigului.

29 august — 2 septembrie: Haifa (Israel), Simpozion internaţional cu privire la sisteme cu două faze.

31 august — 3 septembrie: Lyon — Villeurbanne (France), Al X-lea Simpozion internaţional cu privire la radicali liberi.
Secret.: M Peyron, Dept. Chimie, Institut National des Sciences Appliquées, 69 Villeurbanne, France.

30 august — 3 septembrie: Sao Paulo (Brazilia), Simpozion internaţional cu privire la preparea chimiei.

5—10 septembrie: Osaka (Japonia), A VI-a Conferinţă internaţională cu privire la optica razelor X şi la microanalize.
Secret.: Dept. of Applied Physics, Faculty of Engineering, Osaka University, Osaka — Japan.

5—10 septembrie: Washington (S.U.A.), Al XII-lea Congres internaţional de ştiinţe farmaceutice.
Secret.: George B. Griffexhagen, A Ph A 2215 Constitution Ave., N.W. Washington, D.C. 20037, S.U.A.

6—11 septembrie: Geneva (Elveţia), A IV-a Conferinţă internaţională cu privire la utilizarea energiei atomice în scopuri paşnice.
Secret.: IAEA, Kartner Ring 11, P.O., Box 590, A-1011, Wien Oesterreich.

8—11 septembrie: Philadelphia (S.U.A.), Al IV-lea simpozion internaţional cu privire la medicamente care afectează metabolismul lipidelor.
Secret.: D. William L. Holmes, Lankenau Hospital, Philadelphia, Pa 19151, U.S.A.

6—12 septembrie: Manchester (Anglia), Congres european de microscopie electronică (EMCON 71).
Secret.: The meetings Officer, I P P S, 47 Belgrave Square, London S W 1, U.K.

13—17 septembrie: Universitatea din Berkley, California (S.U.A.), Al V-lea Simpozion internaţional cu privire la materiale.
Secret.: C.V. Peterson, Lawrence Radiation Lab., Berkeley, Calif. 94720, S.U.A.

13—18 septembrie: Oxford (Anglia), A X-a conferinţă internaţională cu privire la fenomene în gaze ionizate.
Secret.: Prof. A Von Engel — Dept of Engineering Science, Univ. of Oxford. Parks Rd. Oxford, U.K.

13—18 septembrie: Bâle (Elveţia), I L M A C 1971 Al V-lea salon internaţional al tehnicii de laborator, al tehnicii măsurării, al ingineriei chimice şi al automatizării în chimie. Al III-lea congres elveţian de chimie.

13—18 septembrie: Lunteren . . . Al II-lea Simpozion internaţional de biodegradare.

16—23 septembrie: Dusseldorf (R.F.G.), Al VI-lea Tîrg internaţional de materiale plastice.

27 septembrie — 1 octombrie: Paris (Franţa), Congres European de spectrometrie de absorbţie şi de fluorescenţă atomică.
Secret.: C I S A F A, groupement pour l'avencement des méthodes spectrographiques, 1, Rue Gaston-Boissier, 75 — Paris, France.

5—8 octombrie: Cannes (Franţa), Al III-lea Simpozion european cu privire la fragmentare, A 107-a manifestare a Federaţiei europene de inginerie chimică.

10—15 octombrie: Cleveland, Ohio (S.U.A.), Conferinţa internaţională de cauciuc.

12—14 octombrie: Amsterdam (Olanda) Al VIII-lea Congres internaţional de aerosoli.

14—20 octombrie: Dusseldorf (R.F.G.), Interkama 71, Al V-lea Congres internaţional cu expoziţia cu privire la tehnica măsurării şi automatizării.

25 noiembrie — 1 decembrie: Brighton (Anglia), Conferinţa internaţională de „energie totală".

✦ ✦ ✦ RECENZII ✦ ✦ ✦

ISTVÁN GYENNES: **„Nitrationen în nichtwässrigen Medien,,** (Titrarea în medii neapoase), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1970, 701 p. format 240 × 180.

Cartea lui Gyenes asupra titrărilor în mediu neapos se ocupă de un domeniu de o deosebită importanţă al volumetriei, în special, al determinărilor volumetrice ale substanţelor organice.

Prin volumul de material cuprins în această carte cît şi prin materialul bibliografic deosebit de bogat şi adus la zi, această carte poate fi considerată cea mai completă monografie apărută în acest domeniu pe plan mondial. În limba română avem la dispoziţie pînă în prezent doar o singură lucrare, traducere din limba rusă a autorilor Kreşkov, Bikova şi Kazarian, apărută în cadrul Editurii tehnice în anul 1969. Cartea, cu un volum de 701 de pagini, expune în cadrul a 36 de capitole atît principiile teoretice ale titrării în mediu neapos, cît şi o serie de aplicaţii practice, folosind diverse tehnici de determinare a punctului de echivalenţă, atît pentru determinarea substanţelor organice cu structură simplă cît şi a unor substanţe organice de interes biochimic şi biologic.

În primul capitol se face o trecere în revistă a principalelor teorii acido-bazice, discutîndu-se în continuare în cadrul capitolelor doi şi trei factorii care influenţează tăria acizilor şi bazelor. Capitolul patru al lucrării se ocupă pe scurt de influenţa structurii moleculare asupra acidităţii şi bazicităţii. Următoarele patru capitole discută caracteristicile solvenţilor, tipurile principale de solvenţi, cît şi metodele de purificare lor.

Capitolele 9—11 se ocupă de prepararea şi proprietăţile principalilor tipuri de agenţi de titrare acizi, bazici şi de tip salin. O atenţie deosebită se acordă diferitelor tipuri de metode fizice utilizate pentru stabilirea punctului de echivalenţă. Această problemă este examinată în cadrul capitolelor 12—19, dîndu-se o serie de indicaţii preţioase asupra utilizării metodelor potenţiometrice, conductometrice, oscilometrice, polarografice derivată şi metoda cu punct final mort, coulometrice, entalpimetrice. Capitolul 18 se ocupă de principalii indicatori folosiţi în volumetria în mediu neapos, iar în capitolul 19 se discută utilizarea metodei de titrare fotometrică în volumetria în mediu neapos.

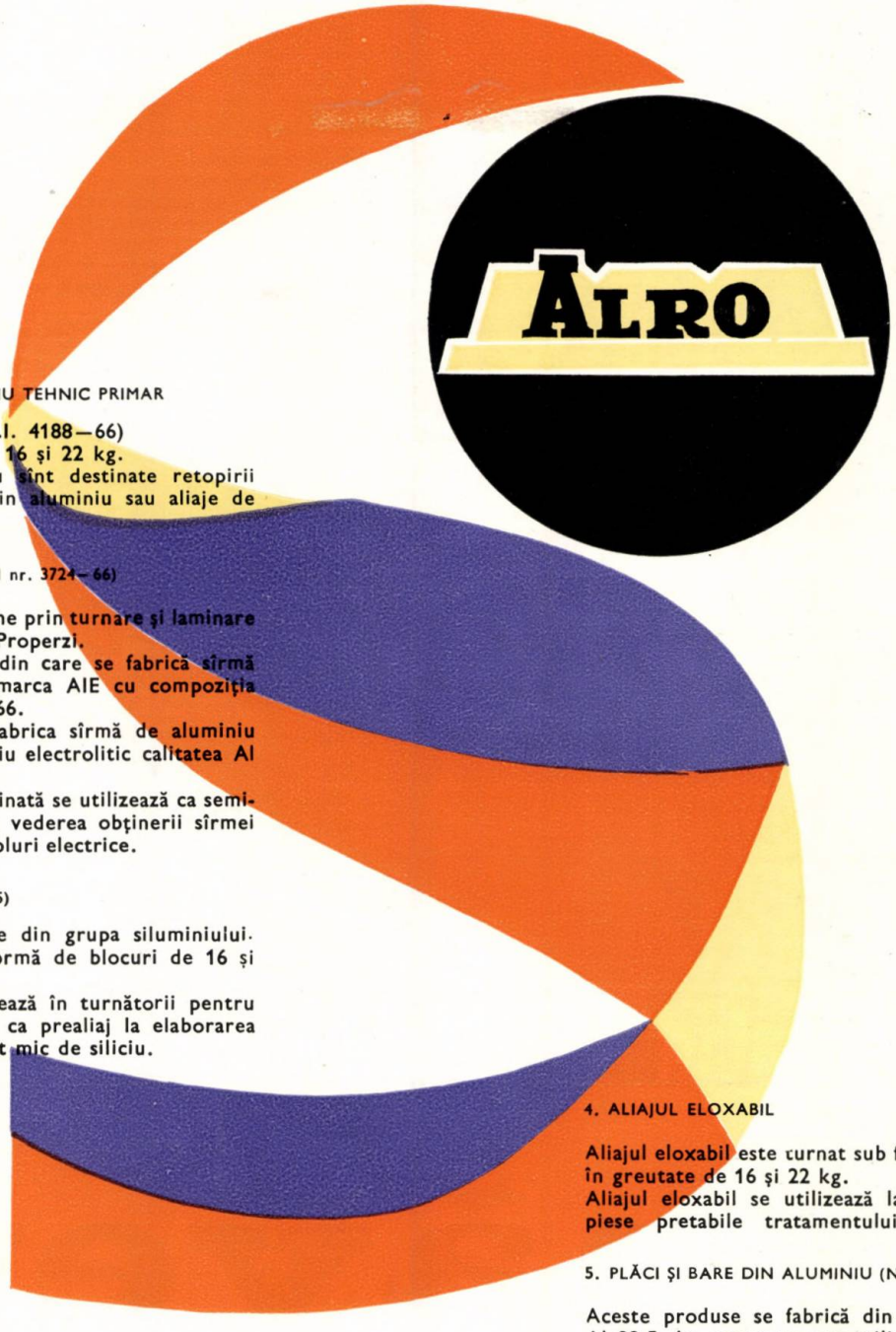
Începînd cu capitolul 20 se examinează pe larg aplicaţiile practice ale titrărilor în mediu neapos la analiza diverselor tipuri de substanţe organice. Această parte a doua a lucrării este de o importanţă deosebită pentru toţi cei care se ocupă cu analiza substanţelor organice, deoarece arată larga aplicabilitate a volumetriei în mediu neapos la analiza acizilor organici, anhidridelor, substanţelor care conţin grupări oxidril enolic, fenolilor, alcoolilor, nitroderivaţilor, bazelor organice cu azot, bazelor cuaternare de amoniu etc. Capitolul 34 se ocupă cu posibilităţile utilizării reacţiilor redox în volumetria în mediu neapos. Ultimele două capitole ale acestei vaste lucrări se ocupă de determinarea unor derivaţi organo-metalici, compuşi cu fosfor cît şi compuşi organo-silicici.

Lucrarea cuprinde o bibliografie extrem de bogată concretizată în 1330 de citate din literatura de specialitate.

Apariţia lucrării analistului Gyenes pune la dispoziţie celor interesaţi un material valoros pentru analiza organică şi totodată un material informativ util pentru toţi chimiştii analişti.

● ● ●

UZINA DE ALUMINIU SLATINA



1. BLOCURI DE ALUMINIU TEHNIC PRIMAR

(STAS 7607—66 şi N.I. 4188—66)
Greutatea blocurilor: 16 şi 22 kg.
Blocurile de aluminiu sînt destinate retopirii şi turnării pieselor din aluminiu sau aliaje de aluminiu.

2. SÎRMA LAMINATĂ (NII nr. 3724—66)

Sîrma laminată se obţine prin turnare şi laminare continuă pe instalaţii Properzi.
Calitatea aluminiului din care se fabrică sîrmă este în general din marca AIE cu compoziţia conform STAS 7607—66.
La cerere se poate fabrica sîrmă de aluminiu laminată şi din aluminiu electrolitic calitatea Al 99,5 sau Al 99,7.
Sîrma de aluminiu laminată se utilizează ca semifabricat la trefilare în vederea obţinerii sîrmei de aluminiu pentru cabluri electrice.

3. ALIAJ SiAl (NII nr. 3725)

Aliajele SiAl fac parte din grupa siluminiului. Ele se livrează sub formă de blocuri de 16 şi 22 kg greutate.
Aliajele SiAl se utilizează în turnătorii pentru turnarea pieselor sau ca prealiaj la elaborarea unor aliaje cu conţinut mic de siliciu.

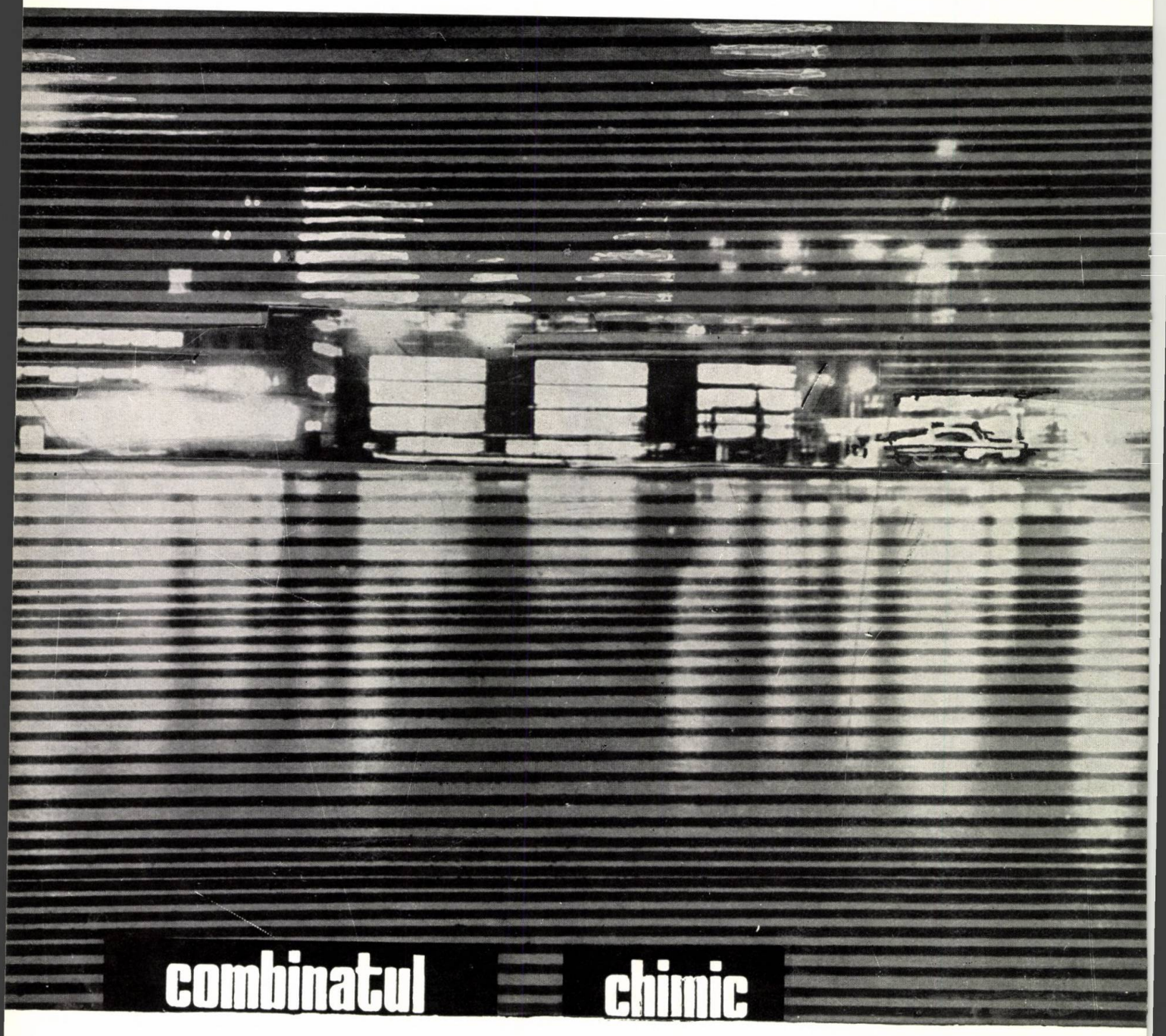
4. ALIAJUL ELOXABIL

Aliajul eloxabil este turnat sub formă de blocuri în greutate de 16 şi 22 kg.
Aliajul eloxabil se utilizează la turnarea unor piese pretabile tratamentului de suprafaţă.

5. PLĂCI ŞI BARE DIN ALUMINIU (N.I. 4187—68)

Aceste produse se fabrică din aluminiu marca Al 99,5. La cerere se pot utiliza şi alte calităţi de aluminiu la fabricarea plăcilor şi barelor conform STAS 7607—66.
Plăcile se utilizează ca semifabricate în vederea fabricării tablei prin laminare.
Barele sînt utilizate ca semifabricate în vederea fabricării diverselor profile prin extruziune sau a sîrmei prin laminare.
Plăcile şi barele se obţin prin turnare verticală semicontinuă.
Lungimea barelor şi plăcilor din aluminiu va fi cuprinsă între 350 şi 5 800 mm, conform dorinţei beneficiarilor.

GRUPUL INDUSTRIAL DE ALUMINIU
SLATINA, JUDEŢUL OLT



combinatul chimic

Tîrnăveni

- PRODUSE CHIMICE:

carbură de calciu (carbid) • Bicromat de sodiu • Sulfat de aluminiu • Oxid de zinc cal. I şi II • Acid sulfuric tip D • Sodă caustică soluţie • Policlorură de vinil tip E • Acid clorhidric • Hipoclorit de sodiu • Clorură de calciu calcinată • Sulfat de sodiu anhidru • Oxigen comprimat • Azot comprimat • Alaun de amoniu • Sulfoaluminat de calciu • Sulfat de sodiu farmaceutic

- PRODUSE CERAMICE

Plăci de faianţă: albe şi colorate
Gresie ceramică antiacidă
Inele Raschig
Cărămizi antiacide
Articole speciale

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE TÎRNĂVENI

GRUPUL INDUSTRIAL DE LACURI SI VOPSELE
FABRICA
ANTICOROZIVUL

PRODUCE

— Elaborează materiale și procedee de aplicare menite să apere suprafețele de metal, beton și lemn de acțiunea agenților chimici agresivi.

— Produce armături și pompe anticorosive din metale protejate anticorosiv, grafit impregnat, cît și din materiale plastice rezistente la agenți corosivi.

— Confecționează din materiale plastice utilaje și construcții rezistente la agenți chimici.

— O gamă largă de chituri și mortare rezistente la diverse medii corosive.

— Adezivi necesari aplicării protecțiilor și confecționării unor utilaje.

— Cauciuc spongios pentru diverse scopuri.

FABRICA «ANTICOROZIVUL»
BUCUREȘTI, ȘOS. VITAN Nr. 112

UZINA DE PRODUSE SODICE OCNA MUREȘ

OCNA MUREȘ • Str. Războieni nr. 1 • JUDEȚUL ALBA

Livrează:

- Sodă calcinată grea, greutatea volumetrică 1 kg/l
- Sodă calcinată 98—99,5% Na_2CO_3
- Sodă caustică 96—98% NaOH
- Sodă caustică soluție 39—40% NaOH
- Bicarbonat de sodiu alimentar
- Bicarbonat de sodiu farmaceutic
- Silicat de sodiu solid 1/2
- Silicat de sodiu solid 1/3
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, d_4^{20} 1,36—1,38
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,67—1,71
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,39—1,43
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,50—1,56
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,47—1,50
- Clorură de calciu tehnică hidratată, 65—67%
- Clorură de calciu cristalizată

UPSOM

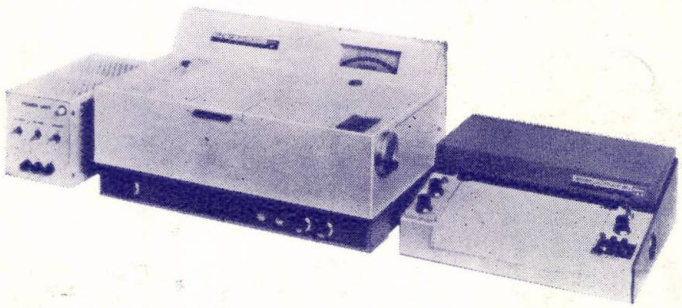
◇ Ionosil ◇ Sodil ◇ Carbonat de magneziu tehnic ◇ Carbonat bazic de magneziu farmaceutic
◇ Oxid de magneziu tehnic ◇ Oxid de magneziu farmaceutic

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE—TÎRNĂVENI

Perkin-Elmer vă oferă cea mai completă gamă de spectrofotometre U.V. din lume!

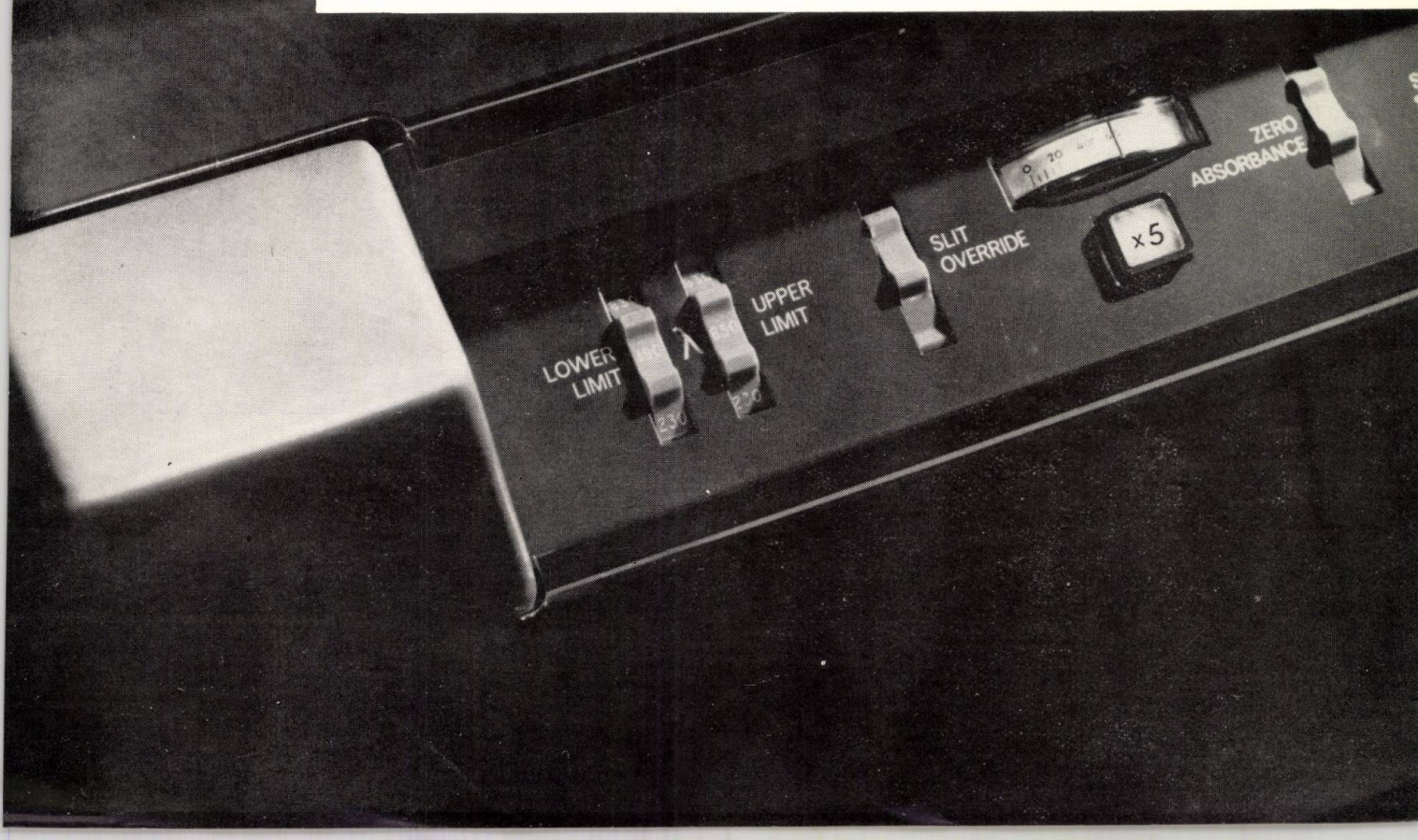
Oricare dintre spectrofotometre este ideal pentru cerințele Dvs. De exemplu, modelul 402 explorează 190—850 nm în numai două minute și oferă extensiune de scară ordonată, comutatoare limită cu lungimi de undă selectabile, acționare în timp și explorare repetată, înregistrarea diagramei de curgere plus preluare multiplă de probe pentru a urmări reacțiile enzimelor. Modelul 12 este un instrument cu două fascicule luminoase cu funcționare manuală sau pe bază de înregistrare, iar modelul 139 are o gamă largă de accesorii, oferind o adaptabilitate excepțională. Modelul 6/20, robust și sigur, este ideal pentru utilizări clinice curente. Modelul 356 este un instrument cu două lungimi de undă, care poate înregistra spectre cu un singur fascicul, două fascicule sau fascicule derivate și execută măsurători exacte pe probe turbide.

Detalii se pot obține de la PERKIN-ELMER AG (UVR), Dufourstrasse 90, 8008 Zürich.
Telefon: 051474650. Telex: 53970



Instrumente Perkin-Elmer: Spectrofotometre cu raze infraroșii, ultraviolete, cu fluorescență și absorbție atomică, cromatografe cu gaz și lichid, spectropolarimetre, analizoare elementare și termice, spectrometre de masă și spectrometre NMR.

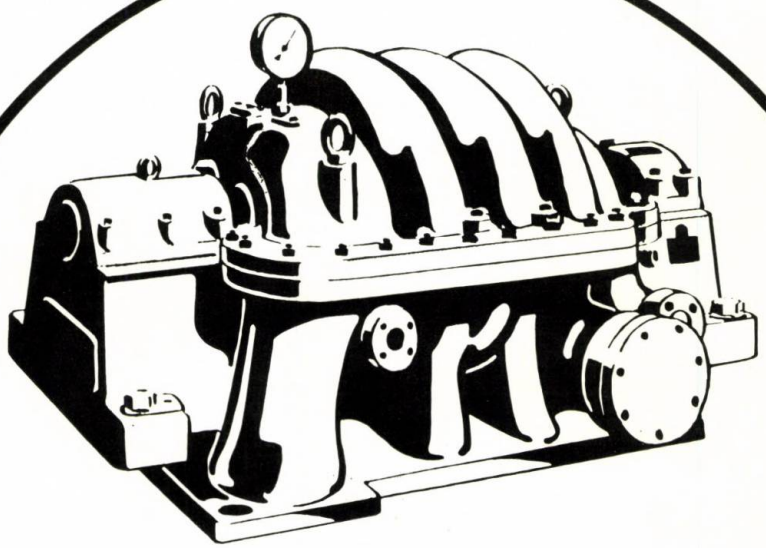
PERKIN-ELMER



ECHIPAREA SUPEREFICIENTĂ

a instalațiilor de compresoare pentru tehnologii de fabricație și centrale industriale de aer comprimat găsesc o rezolvare avantajoasă prin utilizarea compresoarelor noastre centrifugale oriunde și întotdeauna. Nu sînt probleme cu utilizarea compresoarelor, pentrucă specialiștii noștri le stăpînesc sigur. Soluțiile noastre vor fi de aceea întotdeauna de mare utilitate pentru Dv.

Un capitol important



Livrăm compresoare centrifugale pentru curentul electric existent, pînă la 50000 m^3/h pentru gaze inerte, oxigen, clor, etilenă, aer, etc. cu randamente mari, consum mic de energie și multe avantaje pentru fabricație și supraveghere.

Alegi avantajos — gîndești economic !

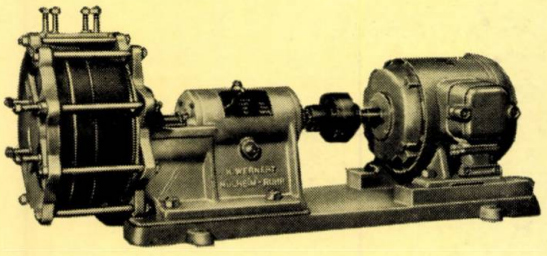
VEB KOMBINAT PUMPEN UND VERDICHTER
DDR-402 Halle (Saale)-Turmstraße 94-96

Exportator:
TechnoCommerz GmbH
DDR-108 Berlin - Taubenstr. 11-13

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLICOM

Alegerea corectă este hotărîtoare!



În special în cazul transportului de acizi şi alte substanţe agresive. Alegerea judicioasă a materialului de fabricaţie în raport cu substanţele de transportat, conferă pompelor noastre toate calităţile necesare unei pompe de acizi. Pompele Wernert sînt apreciate de un cerc larg de beneficiari în întreaga lume.
Indicaţi tipul de substanţă care urmează să fie transportată şi noi alegem materialul optim pentru pompele D-voastră, ca, de exemplu, răşini fenolice, asplit presat, PVC, polipropilenă, polietilenă cu greutate moleculară mare sau alte materiale plastice moderne.
În anul 1928 am produs prima pompă din material plastic pentru transportul acizilor.

Şi de la această dată construim mereu noi tipuri, elaborăm noi proiecte. Spre exemplificare, prezentăm pompa noastră RCH 1000: este fabricată din polietilenă de joasă presiune, cu greutate moleculară mare.
Acest material este caracterizat printr-o deosebită rezistenţă la agenţi chimici şi rezistenţă mare la uzură. Specialiştii noştri merg în pas cu progresul rapid, deci în avantajul D-voastră. Vă punem la dispoziţie experienţa noastră pentru rezolvarea problemelor D-voastră. În acest fel puteţi realiza o scădere a preţului de cost şi o creştere a productivităţii.
Vă rugăm să ne scrieţi, şi noi vă vom răspunde imediat conform dorinţelor D-voastră.

H. WERNERT & Co. KG. — 433 Mülheim (Ruhr) R. F. a Germaniei

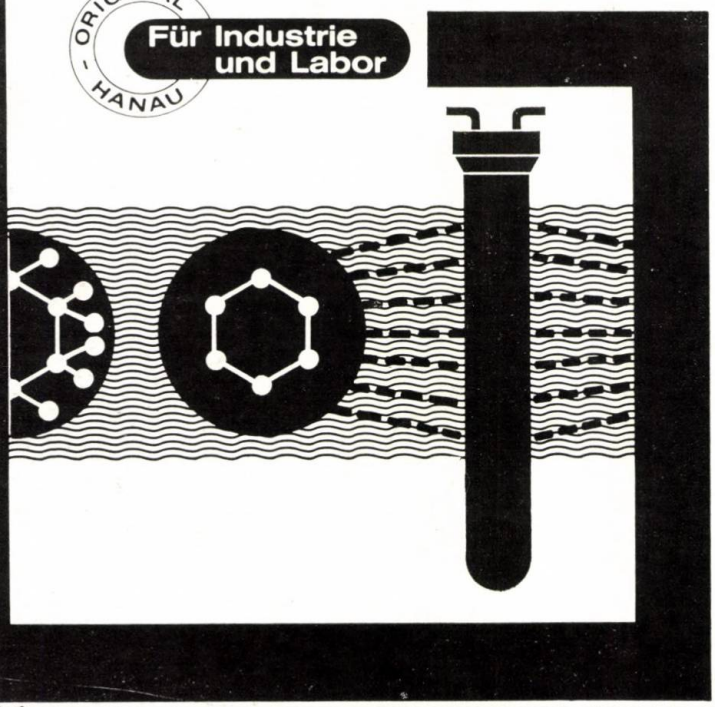
Aveţi probleme cu acizii?

WERNERT–PUMPEN

PUBLICOM

A 1259

TAUCHLAMPEN



LĂMPI IMERSIBILE
ORIGINAL HANAU

Pentru industrie și laboratoare

Lămpi imersibile pentru fotochimie: de înaltă presiune Hg: 150 W — 40 kW de joasă presiune Hg: 15 W — 150 W (înaltă presiune Hg și cu dotare metalo-halogenică). Program complet pentru utilizarea în laboratoare sau în producția industrială.

VĂ RUGĂM CEREȚI
PROSPECTELE NOASTRE DETALIATE

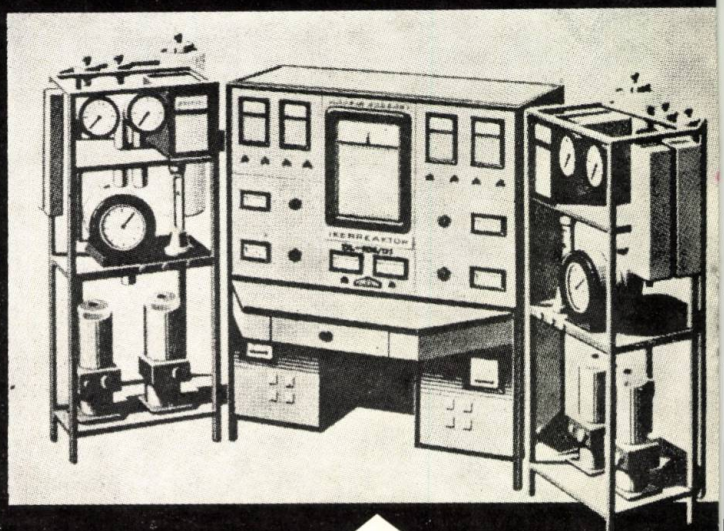
REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

6450 HANAU

ORIGINAL HANAU
QUARZLAMPEN GMBH

ORIGINAL HANAU

UNIC ȘI INDISPENSABIL ÎN INDUSTRIA PETROLIERĂ. INDUSTRIA CHIMICĂ ORGANICĂ ȘI PETROCHIMIE, DUBLUL REACTOR DE TIPUL OL-105



permite:

— experimentarea tehnologiei reacțiilor;
— elaborarea de noi procedee;
— reglarea parametrilor optimi,

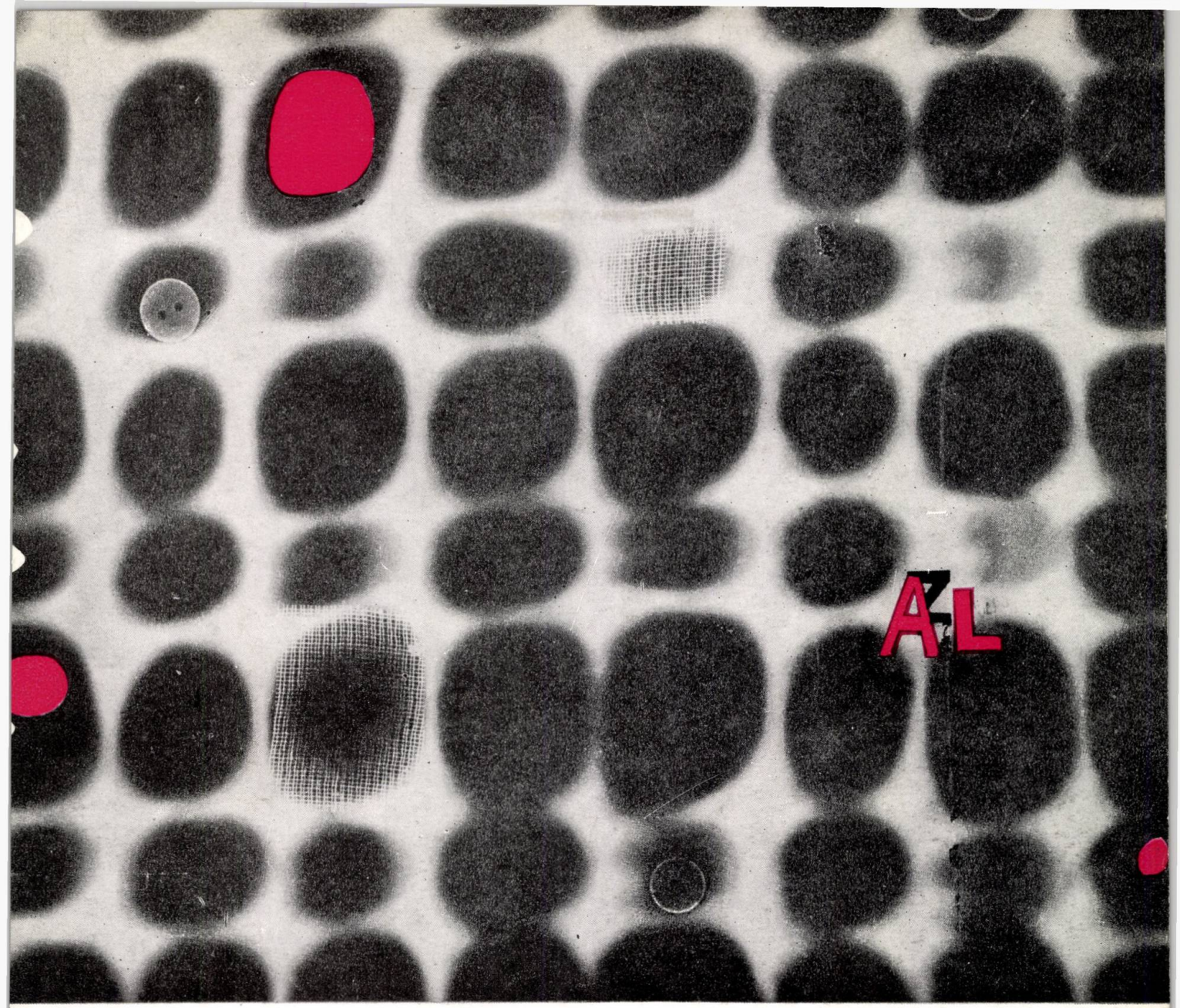
în două sisteme de reactoare independente, la scară de laborator, la o presiune de 100 sau 250 atm și o temperatură maximă de 600°C.

La cerere oferim prospecte detaliate!

Exportator: METRIMPEX

METRIMPEX BUDAPEST

Société Hongroise pou
le Commerce Extérieu
d'Instruments Budapes
62, B.P. 202, Hongri
Adresa telegrafică:
INSTRUMENT
BUDAPEST Telex: 67

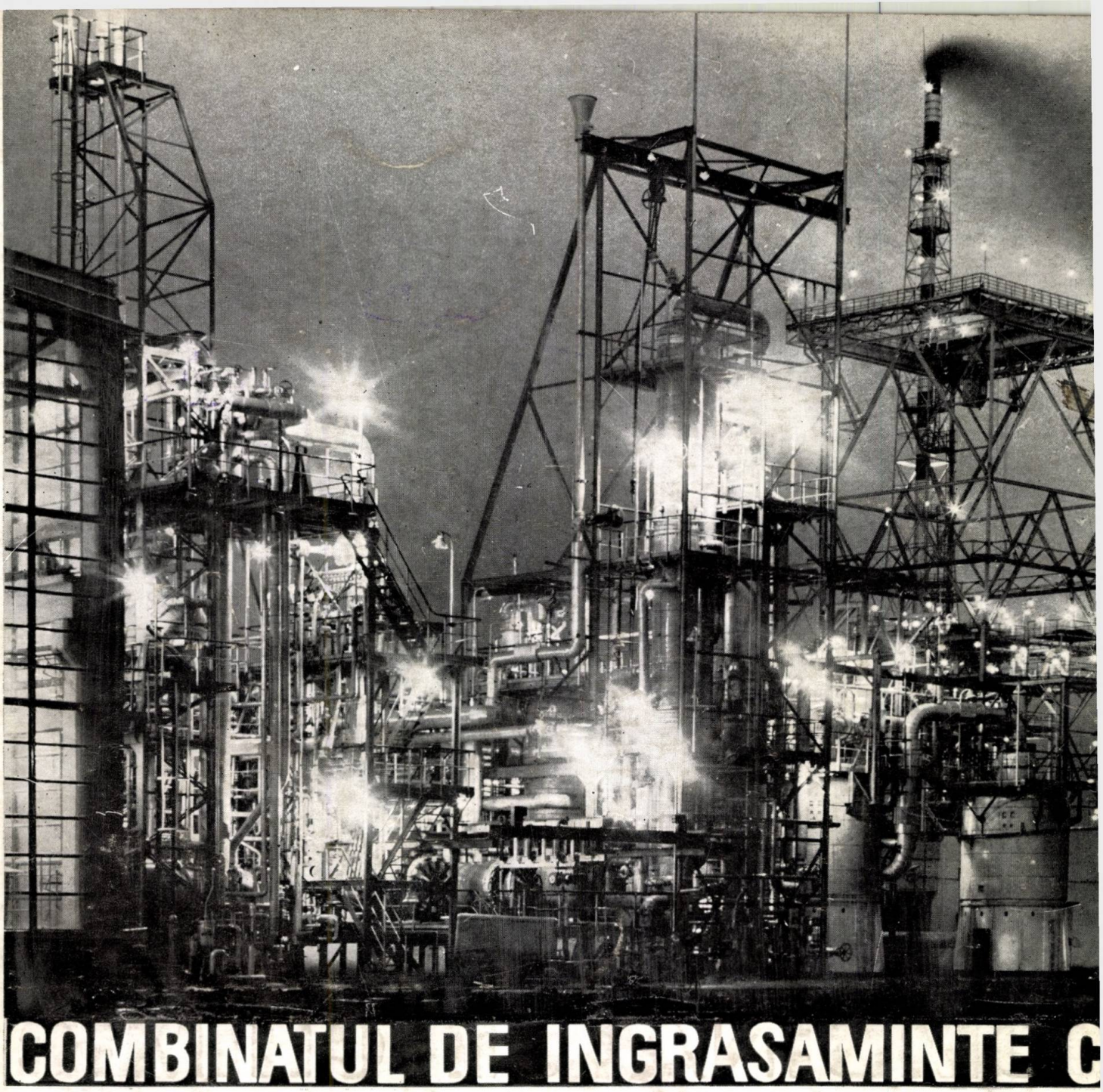


COMBINATUL CHIMIC Craiova

produce:

- OXIGEN TEHNIC:
  - tip 99 min. 99% vol. oxigen
  - tip 98 min. 98% vol. oxigen
  - tip 97 min. 97% vol. oxigen
- AZOT COMPRIMAT:
  - calitatea I — min. 99,8% vol. azot
  - calitatea II — min. 97,5% vol. azot
- AZOTAT DE AMONIU:
  - îngrăşământ agricol granulat, conţinut în azot: min. 34,5%
  - umiditate max. 1%
- AMONIAC TEHNIC:
  - calitatea I — min. 99,8% amoniac
  - calitatea II — min. 99,6% amoniac
- APE AMONIACALE:
  - tip 25 — min. 25% amoniac
  - tip 20 — min. 20% amoniac
- UREE GRANULATĂ ÎNGRĂŞĂMÎNT:
  - tip I min. 46% azotat
- UREE FURAJERĂ:
  - tip II min. 46% azot
- UREE TEHNICĂ:
  - tip III 46% azot
- CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO şi SiO_2
- CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom
- CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de aluminiu

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE BUCUREŞTI



COMBINATUL DE INGRASAMINTE C

CENTRALA

INDUSTRIALĂ

DE ÎNGRĂȘĂMINTE

CHIMICE

BUCUREȘTI

AZOT

TG.MUREȘ

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ :

- **azotat de amoniu îngrășământ neaglomerabil cu un conținut de azot total min. 33,5%**
- **amoniac tehnic**
- **oxigen tehnic**

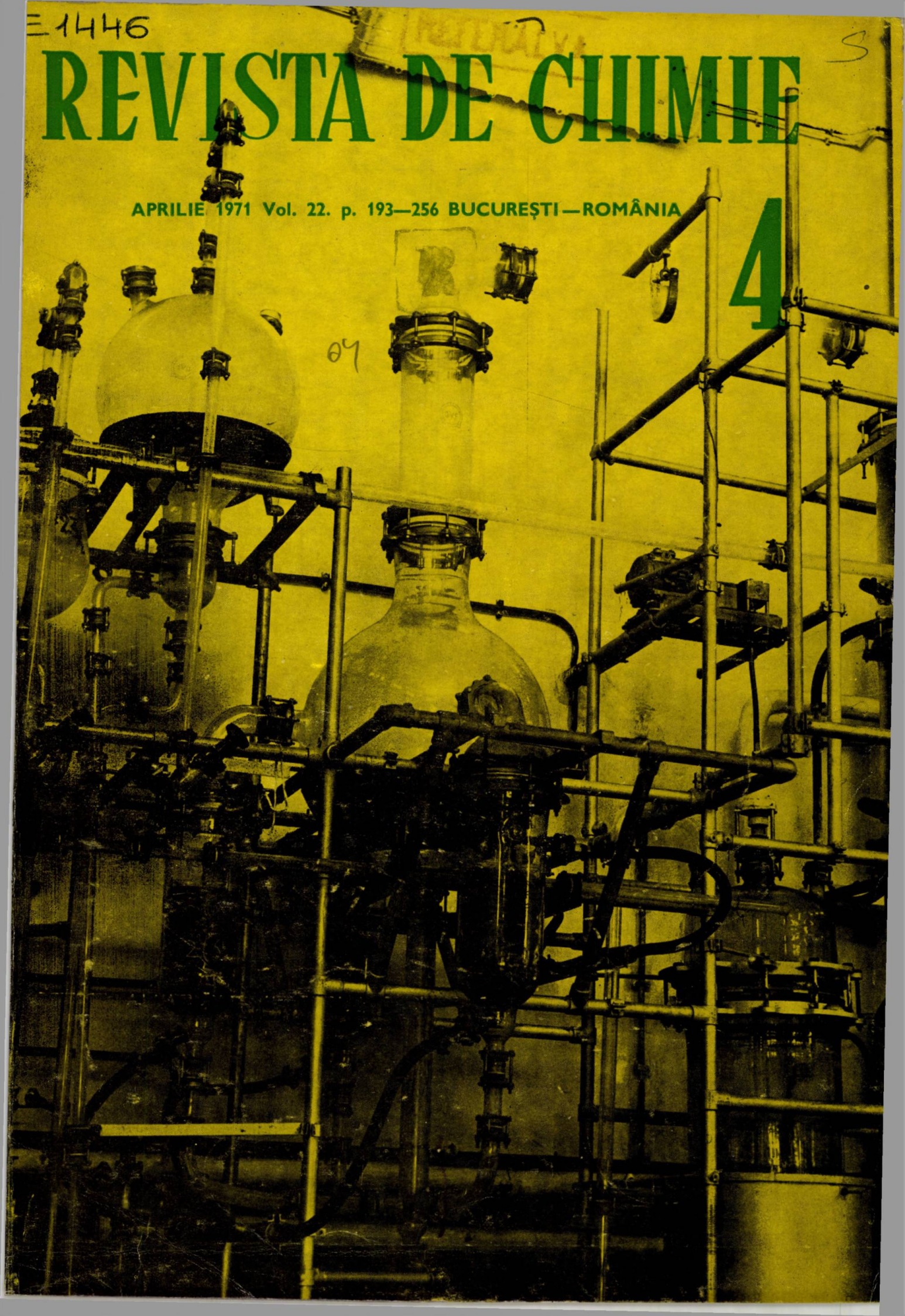
Str. Gh. Doja nr. 300 • Telefon: 5614—5620 • Adresa telegrafică: AZOMUREȘ • Telex: 035—24

E1446

REVISTA DE CHIMIE

APRILIE 1971 Vol. 22. p. 193—256 BUCUREȘTI—ROMÂNIA

4



CH_3CN

acetonitril

acetonitril

acetonitril

- Puritate, % min. 99
- Aciditate exprimată ca acid acetic, % max. 0,005
- Amoniac liber, p.p.m. (greutate) max. 6
- Apă, p.p.m. (greutate) max. 500
- Acrilonitril, p.p.m. (greutate) max. 500

SE ÎNTREBUINȚEAZĂ CA:

- Solvent în procesele de separare și extracți selectivă:
- la separarea hidrocarburilor olefinice de cele parafinice, a aromatelor de nearomate, a butadienei de butene;
- la extracția acizilor grași din uleiuri, a acizilor naftenici din fracțiuni petroliere.
- Stabilizator al cifrei octanice a benzinelor.
- Adaos pentru îmbunătățirea proprietăților uleiurilor lubrifiante.
- Materie primă la obținerea tricloracetonitrilului a acetamidei.

PENTRU INFORMAȚII SUPLIMENTARE, SERVICIILE NOASTRE TEHNICE VĂ STAU LA DISPOZIȚIE.

COMBINATUL PETROCHIMIC — MUNICIPIUL PITEȘTI

Județul Argeș

Șoseaua Giurgiului nr. 127 — Telefon 14150, Telex: 018236

Nr. 4
APRILIE
VOL. 22
1 9 7 1

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

V. N. IOVIŢĂ, C. IOVIŢĂ, S. ŞERBAN şi A. FĂCLIERU — 193—195 — Studiul proprietăţilor fizico-structurale la sistemul $Fe_2O_3-Cr_2O_3$. Corelarea acestor proprietăţi cu activitatea catalitică pentru reacţia de conversie CO la CO_2 cu vapori de apă

C. VLĂDESCU şi O. MAIOR — 197—199 — Reacţia dibenz/b, e,/tiepin-11-onei cu unii derivaţi cloruraţi ai sulfului şi fosforului. I

V. MITRAN — 201—205 — Influenţa concentraţiei soluţiei de aluminat şi a raportului de amorsă asupra descompunerii soluţiilor de aluminat

T. D. IONESCU şi I. GH. CONSTANTINESCU — 207—211 — Obţinerea unui îngrăşământ ionitic amoniacal folosind cărbuni fosili

C. FIROIU şi D. CONSTANTINESCU — 213—221 — Despre teoria şi construcţia pilelor de combustie. I

M. TĂTĂRÎM şi V. GH. VODĂ — 223—225 — Aplicaţii ale teoriei proceselor Markov în chimie

C. A. COCIAŞU şi AL. DUMITRESCU — 227—231 — Procedee industriale de obţinere a melaminei din uree la presiuni reduse

S. MAGER — 233—238 — Rezonanţă magnetică nucleară. Aplicaţii în chimia organică. IV

M. LÖBEL, H. WELTHER, R. ŢINCU, A. LUCHIAN şi S. EANA — 239—244 — Unele propuneri privind îmbunătăţirea producţiei de utilaj chimic

SCURTE COMUNICĂRI

A. MARCU: *Metodă magnetică pentru determinarea compoziţiei de faze în sistemul $Fe_2(MoO_4)_3$—MoO_3* p. 200

GH. SZÉKELY: *Formularea cinetică a mecanismului reacţiilor de sulfatare a alcoolilor graşi* p. 212

D. PÎRVU: *Sinteza 2-(p,p'-dimetoxi-difenil)-metil-imidazolinei* p. 222

K. BRECKNER: *Un nou sistem de dozare automată pentru componenţi lichizi* p. 231

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

245—250

DOCUMENTARE

251—256

RECENZII

226, 244

COMITETUL DE REDACŢIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, dr. ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, dr. ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, **ing. I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind știința și tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică și prin problemele care se discută realizarea în cele mai bune condiții ale sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile Congresului al X-lea al P.C.R.

Tematica revistei este profilată să cuprindă probleme care interesează, cercetarea, proiectarea, producția, controlul fabricației, calitatea producției, protecția muncii, informarea și perfecționarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoașterea și dezvoltarea bazei teoretice a proceselor și a operațiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale, și a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice și electrochimice, care sînt aplicate în industria chimică; teoria operațiilor de prelucrarea mineralelor sau de îmbunătățirea calității produselor, mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală și cromatografie; operații unitare și procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări și încercări de utilaje noi, cu obținerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ ȘI DE PROIECTARE

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare și de proiectare sau de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale și industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecționate privind instalații chimice industriale.

c. Probleme de inginerie chimică, de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare.

d. Probleme tehnico-economice privind instalațiile chimice.

e. Probleme legate de exportul de patente ori licențe, precum și de instalații industriale.

f. Modelarea matematică în industria chimică.

g. Condiționarea apelor potabile industriale și reziduale.

h. Poluarea atmosferei.

III. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ȘTIINȚIFICĂ A PRODUCȚIEI

IV. CALITATEA PRODUSELOR ȘI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

V. PROBLEME DE PROTECȚIA MUNCII ȘI TEHNICA SECURITĂȚII

VI. PROBLEME DE PERFECȚIONARE ȘI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare, Revistei de Chimie, trebuie să conțină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres și de dezvoltare a științei și tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

CONTENTS

V. N. IOVIȚĂ, C. IOVIȚĂ, S. ȘERBAN
A. FĂCLIERU

Studying the Physical and Structural Properties in the System $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$. The Correlation of these Properties with the Catalytical Activity for the Conversion Reaction of Carbon Oxide to Carbon Dioxide with Water Vapour..... 193

C. VLĂDESCU, O. MAIOR

The Reaction of Dibenz /b, e,/ tiepin-11-one with some Chlorinated Derivates of Sulphur and Phosphorus. I 197

V. MITRAN

The Influence of the Concentration of the Aluminate Solution and Starting Ratio on the Decomposition of Aluminate Solutions 201

T. D. IONESCU, I. GH. CONSTANTINESCU

The Obtention of an Ammoniacal Ionitic Fertilizer by Using Fossil Coal.... 207

C. FIROIU, D. CONSTANTINESCU

Concerning the Theory and Construction of Combustion Piles 213

M. TĂTĂRÎM V. GH. VODĂ:

Applications of the Theory of Markov Processes in Chemistry..... 223

C. A. COCIAȘU, AL. DUMITRESCU

Industrial Processes for Obtaining Melamine from Urea at Low Pressures.. 227

S. MAGER

Nuclear Magnetic Resonance. Aplications in Organic Chemistry. IV 233

M. LÖBEL, H. WELTHER, R. TÎNCU,
A. LUCHIAN S. EANA

Some Suggestions Concerning the Improvement of Chemical Equipment Production 239

BRIEF REPORTS

A. MARCU

A Magnetic Method for Determining the Phase Composition in the $Fe_2 (M_0O_4)_3 - Mo O_3$ System 200

GH. SZÉKELY

The Kinetic Formulation of the Mechanism of the Sulphatation Reactions of Fat Alcohols..... 212

D. PÎRVU

The Synthesis of 2 — (p, p' — Dimetoxi — Diphenyl)-Methyl — Imidazoline .. 222

K. BRECKNER

A New System of Automatic Determination for Liquid Components 231

V. N. Ioviță, C. Ioviță, S. Șerban, A. Făclieru: **Studying the Physical and Structural Properties in the System Fe_2O_3—Cr_2O_3. The Correlation of These Properties with the Catalytical Activity for the Conversion Reaction of Carbon Oxide to Carbon Dioxide with Water Vapour**

The study describes the optimum conditions for preparating the catalyst $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$ for the conversion of carbon oxide with water vapour. The activity determinations have been correlated with the specific surface, the distribution of pore radius, the particle size and the apparent electrical conductibility activation energy. Some thermodifferential data completed with the X-ray diffraction studies are also presented.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 4, p. 193
D.C. 541.123.2:542.973

V. Mitran: **The Influence of the Concentration of the Aluminate Solution and Starting Ratio on the Decomposition of Aluminate Solutions**

The behaviour to decomposition was studied in laboratory stage of the aluminate solutions in the concentration field of 130—170 g Na_2O_k/l and starting ratio of 2—3.5.
On the basis of the data obtained, some calculus were made to establish the implications of increased concentrations of aluminate solutions on the other phases of the Bayer process.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 4, p. 201
D.C. 669.712

T. D. Ionescu and I. Gh. Constantinescu: **The Obtention of an Ammoniacal Ionitic Fertilizer by Using Fossil Coal**

The aim of the paper was to obtain a hardly leachable ammoniacal fertilizer by using fossil coal as raw materials and on the basis of their ionitic properties.
The technological process does not require special equipment or working conditions.
The composition of the ionitic fertilizers obtained reveals their outstanding nutritive value due to the presence besides nitrogen and small potassium quantities, of an appreciable quantity of plant -accessible organic substance.
Some biological tests meant to check these fertilizers have shown their utility.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 4, p. 207
D.C. 631.84

M. Tătărîm and V. Gh. Vodă: **Applications of the Theory of Markov Processes in Chemistry**

The purpose of the paper is to point out the way in which an important chapter in the theory of probabilities found a vast application field in chemistry, namely in the field of chemical reaction kinetics.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 4, p. 223
D.C. 541.124

M. Löbel, H. Welther, R. Tîncu, A. Luchian S. Eana: **Some suggestions concerning the improvement of cheminical equipment production**

In oder to develop the chemical equipment production the authors suggest the substitution of the present main planning indicators, viz the volume of production in tons and values, with a new indicator named equivalent ton directly reflecting the efforts made by the manufacturers in oder to make the relevant equipment and stimulating the diversification of producttion so that it should comprise high performance equipement requiring a higher technical level and a greater amount of specific manual labour.
The article deals with the way of determining and applying this indicator, with the possibilities of increasing production consequent upon the extension of the complete plant standardization by a reduced number of types and sizes allowing for the switch over from single piece to serial manufacture.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 4, p. 239
D.C. 66.02: 389.6

СОДЕРЖАНИЕ

В. Н. ИОВИЦЭ, К. ИОВИЦЭ, С. ШЕРБАН, А. ФЭКЛИЕРУ

Изучение физико-структуральных свойств у стистемы $Fe_2O_3Cr_2O_3$. Корреляция этих свойств с каталитическим действием для реакции по конверсии окиси углерода в двуокись углерода водяным паром 193

К. ВЛЭДЕСКУ, О. МАЙОР

Реакция дибенз /в, е,/ тиэпин-11-оней с рядом хлорированных производных серы и фосфора I... 197

В. МИТРАН

Влияние концентрации раствора алюмината и отношения возбуждения на разложение растворов алюмината 201

Т. Д. ИОНЕСКУ, И. Г. КОНСТАНТИНЕСКУ

Получение аммиачного ионитического удобрения путем применения ископаемого угля..... 207

К. ФИРОЮ, Д. КОНСТАНТИНЕСКУ

О теории и конструкции батарей горения 213

М. ТЭТЭРЫМ, В. Г. ВОДЭ

Применение теории процессов Маркова в химии..... 223

К. А. КОЧИАШУ, АЛ. ДУМИТРЕСКУ

Промышленные способы получения меламина из мочевины при пониженном давлении..... 227

С. МАЖЕР

Ядерный магнитный резонас. Применение в органичекой химии IV. 233

М. ЛЁБЕЛЬ, Х. ВЕЛТЕР, Р. ЦЫНКУ, А. ЛУКИАН, С. ЕАНА

Ряд предложении по улучшению производства химического оборудования 239

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. МАРКУ

Магнетический метод для определения фазового состава в системе $Fe_2(M_0O_4)_3$—M_0O_3 200

Г. СЕКЕЛИ

Кинетическая формулировка механизма реакции по сульфатации жирных спиртов..... 212

Д. ПЫРВУ

Синтез 2-(р,р'-диметокси-дифенил) метил-имидазолина 222

К. БРЕКНЕР

Новая система автоматической дозировки для жидких компонентов 231

В. Н. Иовицэ, К. Иовицэ, С. Шербан, А. Фэклиеру: **Изучение физико-структуральных свойств у системы $Fe_2O_3Cr_2O_3$. Корреляция этих свойств с каталитическим действием для реакции по конверсии окиси углерода в двуокись углерода водяным паром.**

Из изучения выводят оптимальные условия по приготовлению катализатора Fe_2O_3—Cr_2O_3 для конверсии окиси углерода водяным паром. Определение действия было коррелировано с удельной поверхностью, с распределением радиуса пор, с размером частиц и с кажущейся энергией активации электрической проводимости. Приводят также термодифференциальные данные пополненные изучением диффракции лучей X.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 4, p. 193

Д. К.541. 123.2: 542. 973

В. Митран: **Влияние концентрации раствора алюмината и отношения возбуждения на разложение рассторов алюмината.**

Изучали в лабораторной фазе поведение при разложении растворов алюмината с концентрацией в области 130—170 г Na_2O_k/1 и отношение по возбуждению в 2-3, 5. На основе полученных данных произвели расчеты с тем что бы установить воздействие увеличения концентрации раствора алюмината на остальные фазы процесса Байера.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 4, p. 201

Д. К. 669.712

Т. Д. Ионеску, И. Г. Константинеску: **Получение аммиачного ионитического удобрения путем применения ископаемого угля.**

В настоящей работе приводится попытка получения аммиачного удобрения, трудно выщелачиваемого, применяя в качестве сырья ископаемый уголь и базируясь на его ионитические свойства. Технологический процесс не требует ни специального оборудования ни особых условии работы. Состав полученных ионитических удобрении указывает на особенную питательную ценность, благодаря наличию помимо азота, малых количеств калия, довольно большого количества органического вещества, воспринимаемых растениями. Проверка этих удобрении в ряде биологических проб, выявила их пригодность.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 4, p. 207

Д. К. 631.84

М. Тэтэрым, В. Г. Водэ: **Применение теории процессов Маркова в химии**

Работа имеет целью представить способ при помощи которого один из важных разделов теории вероятностей нашел широкое поле применения в химии, а именно в области кинетики химических реакции.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 4, p. 223

Д. К. 541.124

М. Лёбел, Х. Велтер, Р. Цинку, А. Лукиан С. Еана: **Ряд предложении по улучшению производства химического оборудования.**

Для ризвития производства химического оборудования предлагается замена имеющихся основных показателей по планированию, а именно, объём производства в тоннах и величинах, новым показателем названным эквивалентная тонна, который отражает непосредственно усилие приложенное строительными заводами при реализации оборудования и стимулирует диверсификацию произволсва для повышенных результатов, которые требуют высокую степень техники и специфическую маноперу. В статье указывается способ по определению и по применению этого показателя и возможности по повышению производства в результате распространения стандардизации комплектного оборудования на как можно малое число типоразмеров которое позволило бы переход от производства уникатов к серинйному производству.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 4, p. 239

Д. К. 66.02:389.6.

INHALT

V. N. IOVIȚĂ, C. IOVIȚĂ, S. ȘERBAN, A. FĂCLIERU

Untersuchung der physikalischen und strukturellen Eigenschaften beim System Fe_2O_3—Cr_2O_3. Korrelation dieser Eigenschaften mit der katalytischen Tätigkeit für die Konversionsreaktion des CO zu CO_2 mit Wasserdampf 193

C. VLĂDESCU, O. MAIOR

Reaktion des Dibenz /b, e,/ Thiepin-11-Ons mit einigen chlorierten Derivaten des Schwefels und des Phosphors. I... 197

V. MITRAN

Einfluss der Konzentration der Aluminatlösung und des Ansetzungsverhältnisses auf die Zersetzung der Aluminatlösungen. 201

T. D. IONESCU, I. GH. CONSTANTINESCU

Gewinnung eines ionitischen Ammoniakdüngers aus Fossilkohle 207

C. FIROIU, D. CONSTANTINESCU

Über die Theorie und den Aufbau der Verbrennungszellen 213

M. TĂTĂRÎM, V. GH. VODĂ

Anwendung der Theorie der Markow-Prozesse in der Chemie..... 223

C. A. COCIAȘU, AL. DUMITRESCU

Industrieprozesse zur Gewinnung des Melaminus aus Harnstoff bei niedrigen Drücken 227

S. MAGER

Magnetische Kernresonanz. Anwendungen in der organischen Chemie. IV ... 233

M. LÖBEL, H. WELTHER, R. ȚINCU, A. LUCHIAN, S. EANA

Einige Vorschläge zur Verbesserung der Produktion von Chemieausrüstungen 239

KURZREFERATE

A. MARCU

Magnetverfahren zur Bestimmung der Phasenkomposition im System Fe (M.O—MoO 200

GH. SZÉKELY

Kinetische Formulierung des Mechanismus der Sulfatierung der Fettalkohole.. 212

D. PÎRVU

Synthese des 2-(p, p'-Dimetoxy-Diphenyl)-Methyl-Imidazolins 222

K. BRECKNER

Neues automatisches Dosierungssystem für flüssige Komponenten 231

V. N. Iovi ţă, C.: oviţă, S. Şerban, A. Făclieru: **Untersuchung der physikalischen und strukturellen Eigenschaften beim System Fe_2O_3—Cr_2O_3. Korrelation dieser Eigenschaften mit der katalytischen Tätigkeit für die Konversionsreaktion des CO zu CO_2 mit Wasserdampf**

Aus den Untersuchungen gehen die optimalen Bereitungsbedingungen des Katalysators Fe_2O_3 – Cr_2O_3 für die Konversion des Kohlendioxyds mit Wasserdampf hervor. Die Tätigkeitsbestimmungen wurden mit der spezifischen Oberfläche, der Verteilung der Porenradien, der Partikeldimension und der Scheinaktivierungsenergie korreliert. Der Aufsatz enthält ferner thermodifferentielle Daten, die durch Untersuchungen der X-Strahlenbeugung vervollständigt werden.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 4, p. 193
D.K. 541.123.2:542.973

V. Mitran: **Einfluss der Konzetration der Aluminatlösung und des Ansetzungsverhältnisses auf die Zersetzung der Aluminatlösungen**

In der Laboratoriumsphase wurde das Zersetzungsverhalten der Aluminatlösungen im Konzentrationsbereich 130—170 g Na_2O_k/l und das Ansetzungsverhältnis 2—3,5 untersucht.
Auf Grund der erzielten Daten wurden Berechnungen unternommen, um den Einfluss einer Steigerung der Konzentration der Aluminatlösung auf die übrigen Phasen des Bayer-Prozesses zu bestimmen.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 4, p. 201
D.K. 669.712

T.. D. Ionescu, I. Gh. Constantinescu: **Gewinnung eines ionitischen Ammoniakdüngers aus Fossilkohle**

Die Untersuchungen waren darauf ausgerichtet, einen schwer auswaschbaren Kunstdünger zu erzielen wofür, als Rohstoff, Fossilkohle verwendet wurde, deren ionitische Eigenschaften in Betracht gezogen wurden.
Der Fertigungsprozess erfordert keine besonderen Anlagen oder Arbeitsbedingungen.
Die Zusammensetzung der erzielten ionitischen Düngemittel weisen einen erhöhten Nährwert auf, da sie ausser Stickstoff, auch geringe Mengen Kalium und einen wesentlichen Anteil an organischen Stoffen, die von den Pflanzen assimiliert werden, umfasst.
Ein biologischer Test bestätigte die Nützlichkeit dieser Düngemittel.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 4, p. 207
D.K. 631.84

M. Tătărîm, V. Gh. Vodă: **Anwendungen der Theorie der Markow-Prozesse in der Chemie**

Im Aufsatz wird die Art und Weise dargelegt, wie ein wichtiges Kapitel der Wahrscheinlichkeitstheorie in der Chemie, und zwar im Bereich der Kinetik chemischer Reaktionen, ein breites Anwendungsgebiet gefunden hat.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 4, p. 223
D.K. 541.124

N. Löbel, H. Welther, R. Tîncu, A. Luchian, S. Eana: **Einige Vorschläge zur Verbesserung der Produktion von Chemieausrüstungen**

Zur Verbesserung der Produktion von Cemieausrüstungen wirn die Ersetzung der gegenwärtigen hauptsächlichen Planungsindikatoren anempfohlen, u.zw. des Produktionsumfangs in Tonnen und Werten durch einen neuen Indikator—die Äquivalenttonne. Darin kommen die Bemühungen der Herstellerwerke um die Erstellung der Ausrüstungen unmittelbar zum Ausdruck, indem gleichzeitieg die Differenzierung der Produktion im Sinne der Erzeugung von hochleistungsfähigen Ausrüstungen, die einen hohen Technizitätsgrad und einen höheren Verarbeitungsgrad erfordern, angeret wird. Aus dem Artikel geht hervor wie dieser Indikator ermittelt und verwendet wird, sowie die bestehenden Möglichkeiten für die Steigerung der Produktion infolge der Ausweitung der Normung von vollständigen Ausrüstungen auf eine möglichst geringe Anzahl von Typengrössen, die den Übergang von der Einzeil—zur Serienfertigung ermöglichen soll.

Rev. Chim. 22, 1971 nr. 4, p. 239
D. K. 66.02:389.6

SOMMAIRE

V. N. IOVIȚĂ, C. IOVIȚĂ, S. ȘERBAN
A. FĂCLIERU

Etude des propriétés physico-structurales chez le système $Fe_2O_3-Cr_2O_3$. Corrélation de ces propriétés avec l'activité catalytique pour la réaction de conversion du CO au CO_2 à la vapeur d'eau.... 193

C. VLĂDESCU, O. MAIOR

La réaction dibenz /b, e,/ tiepin-11-one avec certains dérivés chlorurés du soufre et du phosphore. I..... 197

V. MITRAN

Influence de la concentration de la solution d'aluminate et du rapport d'amorçage sur la décomposition des solutions d'aluminate 201

T. D. IONESCU, I. GH. CONSTANTINESCU

Obtention d'un engrais ionitique ammoniacal à partir de charbons fossiles 207

C. FIROIU, D. CONSTANTINESCU

Au sujet de la théorie et de la construction des piles de combustion. I. 213

M. TĂTĂRÎM, V. GH. VODĂ

Applications de la théorie des processus Markov en chimie 223

C. A. COCIAȘU, AL. DUMITRESCU

Procédés industriels pour obtenir la mélamine de l'urée à des pressions réduites 227

S. MAGER:

La résonance magnétique nucléaire. Applications en chimie organique IV.. 233

M. LÖBEL, H. WELTHER, R. ȚINCU
A. LUCHIAN, S. EANA

Quelques propositions concernant l'amélioration de la production d'outillage chimique 239

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. MARCU:

Méthode magnétique pour déterminer la composition de phases dans le système $Fe_2, (M_0O_4)_3 - MoO_3$ 200

GH. SZÉKELY

La formulation cinétique du mécanisme des réactions de sulfatage des alcools gras 212

D. PÎRVU

La synthèse de la 2 — (p, p' — dimetoxidiphényle)-méthyle — imidazoline .. 222

K. BRECKNER:

Un nouveau système de dosage automatique pour les composants liquides..... 231

V. N. Ioviță, C. Ioviță, S. Șerban, A. Făclieru: **Etude des propriétés physico-structurales chez le système Fe_2O_3—Cr_2O_3 Corrélation de ces propriétés avec l'activité catalytique pour la réaction de conversion du CO au CO_2 à la vapeur d'eau**

L'étude fait ressortir les conditions optimums pour la préparation du catalyseur Fe_2O_3 — Cr_2O_3 pour la conversion de l'oxyde de carbone à la vapeur d'eau. Les déterminations d'activité ont été corrélées avec la superficie spécifique, la distribution du rayon des pores, la dimension des particules et l'énergie apparente d'activation de la conductibilité électrique. On présente également des données thermodifférentielles, complétées par les études de diffraction des rayons X.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 4, p. 193
C.D. 541.123.2:542.973

V. Mitran: **Influence de la concentration de la solution d'aluminate et du rapport d'amorçage sur la décomposition des solutions d'aluminate**

Le comportement à la décomposition des solutions d'aluminate dans le domaine de concentration 130—170 g de Na_2O_k/l et du rapport d'amorçage de 2—3,5 a été étudié en phase de laboratoire.
Sur la base des données obtenues, on a effectué des calculs pour établir les implications de l'augmentation de la concentration de la solution d'aluminate sur les autres phases du processus Bayer.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 4, p. 201
C.D. 669.712

T. D. Ionescu, I. Gh. Constantinescu: **Obtention d'un engrais ionitique ammoniacal à partir de charbons fossiles**

Le but des études effectuées était d'obtenir un engrais ammoniacal difficilement lévigable, en utilisant comme matières premières les charbons fossiles et en se basant sur les propriéétés ionitiques de ceux-ci.
Le processus technologique ne nécessite pas des outillages spéciaux, ni des conditions de travail particulières.
La composition des engrais ionitiques obtenus indique la valeur nutritive particulière, due à la présence, en plus de l'azote et de faibles quantités de potassium, d'une appréciable quantité de substance organique, accessible aux plantes.
La vérification, dans le cadre de tests biologiques, de ces engrais a mis en évidence leur utilité.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 4, p. 207
C.D. 631.84

M. Tătărîm, V. Gh. Vodă: **Applications de la théorie des processus Markov en chimie**

Le but de l'article est de présenter la manière dont un chapitre important de la théorie des probabilités a trouvé un vaste champ d'application en chimie, à savoir dans le domaine de la cinétique des réactions chimiques.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 4, p. 223
C.D. 541.124

M. Löbel, H. Welther, R. Țincu, A. Luchian, S. Eana: **Quelques propositions concernant l'amélioration de la production d'outillage chimique**

Afin de développer la production d'outillage chimique les auteurs proposent de remplacer les indicateurs principaux de planification actuels, à savoir le volume de la production exprimé en tonnes et valeurs par un nouvel indicateur dénommé tonne équivalente qui reflète directement l'effort entrepris par les usines constructrices dans l'exécution des outillages et stimule la diversification de la production vers des outillages à performances élevées exigeant une technique et une manoeuvre spécifique supérieures. On y indique le mode de détermination et d'application de cet indicateur ainsi que les possibilités d'accroissement de la production en tant que résultat de l'extension de la standardisation des outillages complets sur un nombre réduit de types et dimensions qui permettent le passage de le production du pièce à pièce à la fabrication de série.

Rev. Chim. 22, 1971, nr. 4, p. 239
C.D. 66.02:389.6

V. N. Ioviță, Clara Ioviță, S. Șerban, A. Făclieru

Studiul proprietăților fizico-structurale la sistemul Fe_2O_3—Cr_2O_3. Corelarea acestor proprietăți cu activitatea catalitică pentru reacția de conversie CO la CO_2 cu vapori de apă*

Articolul de față își propune să cerceteze unele proprietăți structurale și electrice ale sistemului Fe_2O_3 — Cr_2O_3, cu scopul de a primi informații cu privire la condițiile optime de preparare, legate de activitatea catalitică a acestui sistem. S-a folosit drept reacție model reacția de conversie a CO cu vapori de apă.

Procesul catalitic decurge, în principal, numai pe centri activi speciali ai suprafeței, de unde rezultă clar dependența activității catalizatorului de procedeul de preparare și concluzia că natura chimică a catalizatorului constituie numai posibilitatea teoretică de folosire a lui.

De aceea pentru ca o substanță dată să fie un bun catalizator, trebuie să posede și proprietăți fizice optime, iar reacțiile ce au loc să fie examinate ca o totalitate de procese chimice și fizice legate în mod organic.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. Prepararea probelor de catalizator

Ca materie primă s-au folosit:

— sulfatul feros tehnic;

— anhidrida cromică tehnică;

iar ca agent de precipitare hidroxidul de sodiu, soluție de 20%.

Ca tehnică de lucru s-a folosit metoda coprecipitării hidroxizilor de fier și de crom.

În acest mod s-au preparat trei tipuri de catalizatori notate cu: A_1, A_2 și A_3, ce diferă între ele prin pH-ul soluției la sfîrșitul precipitării.

Astfel, catalizatorului de tip A_1 îi corespunde $p\text{H} = 9$, catalizatorului de tip A_2, $p\text{H} = 8{,}5$, iar celui de tip A_3, $p\text{H} = 8$.

În toate cazurile, temperatura de precipitare, a fost de 50°C. Precipitatele obținute s-au spălat de ionul SO_4^{-2} și s-au uscat la temperatura de 110°C timp de 16 ore, după care a urmat calcinarea la 480°C timp de 7 ore.

S-au mai preparat, de asemenea, două tipuri de catalizatori notate cu B și C. Astfel, la catalizatorul de tip B, precipitarea s-a făcut la 60°C și $p\text{H} = 9$, uscarea la 110°C, timp de 12 ore, iar calcinarea timp de 7 ore, la 480°C.

La catalizatorul de tip C, precipitarea s-a făcut la 80°C și $p\text{H} = 9$ uscarea la 110°C, timp de 5 ore, iar calcinarea timp de 4 ore, la 480°C.

2. Măsurarea activității catalitice

Determinările de activitate [3] s-au făcut pe o instalație de laborator cu un reactor integral folosind gazul tehnologic de la fabrica de amoniac după convertorul de metan a cărui compoziție procentuală medie este:

CO	20%
CO_2	8%
H_2	70%
CH_4	0,5%
N_2	1,5%

Raportul abur: gaz = 1,86/l s-a obținut prin barbotarea amestecului de gaze prin apă a cărei temperatură se menține constant la 85°C.

Tabela 1

Tempe-, ratura °C	Tipul de catalizator				
	A_1	A_2	A_3	B	C
	CO% rămas neconvertit	CO% rămas neconvertit	CO% rămas neconvertit	CO% rămas neconvertit	CO% rămas neconvertit
360	0,78	1,8	2,7	1,25	1,35
370	0,9	1,2	2,5	1,15	1,35
380	0,95	0,86	2,3	1,15	1,4
390	1,1	0,92	1,03	1,12	1,45
400	1,2	0,96	1,02	1,2	1,5
410	—	1,05	1,2	—	1,7
420	1,35	1,13	1,25	1,35	1,9
450	1,6	1,23	1,4	1,8	2,3
500	2,2	1,63	2,25	2,4	3,2

* Lucrare prezentată la Congresul Internațional de Chimie Industrială, 7—11 IX. 1970, București.

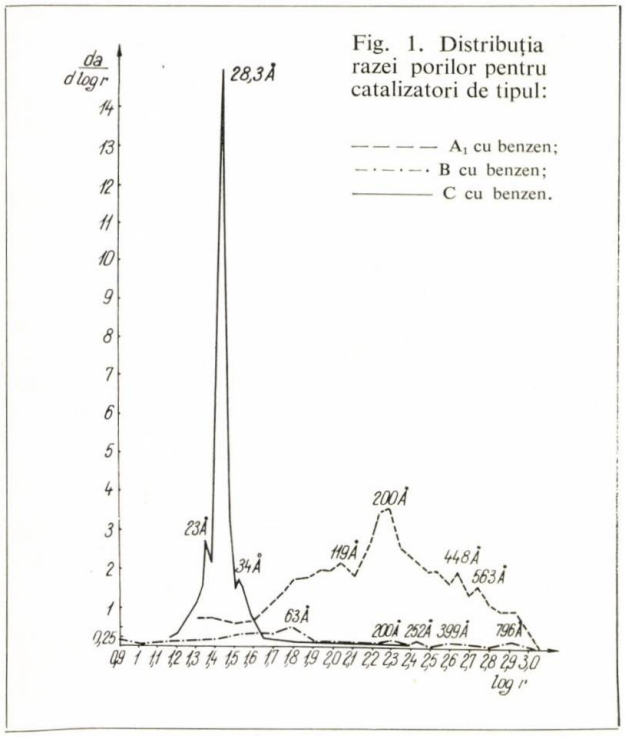


Fig. 1. Distribuția razei porilor pentru catalizatori de tipul:

— — — — A_1 cu benzen;
— · — · — B cu benzen;
——— C cu benzen.

Analiza gazului convertit s-a făcut cu ajutorul a două gazanalizoare tip URAS —1, cu măsurare continuă: unul pentru măsurarea conținutului de CO în %, iar cel de-al doilea, pentru măsurarea conținutului de CO_2 în % legate în serie.

Rezultatele obținute cu această instalație sînt trecute în tabela 1, din care rezultă că în seria catalizatorilor A_1, A_2, A_3, o dată cu scăderea *p*H-ului de la 9—8,5 la 8, maximul de activitate se deplasează spre domeniul temperaturilor mai ridicate.

În seria catalizatorilor A_1, *B* și *C* se observă că prin mărirea temperaturii de precipitare și prin scurtarea timpului de uscare și de calcinare, activitatea catalizatorului scade. Deci activitatea cea mai ridicată și la temperatura cea mai joasă o prezintă catalizatorul de tip A_1, cu un conținut de CO rămas neconvertit de 0,78%, la temperatura de 360°C.

Catalizatorii de tip A_2 și A_3 prezintă un conținut de CO rămas neconvertit de 0,86% la temperatura de 380°C, respectiv de 1,02%, la temperatura de 400°C.

Principalele rezultate obținute în determinările fizice [5] ale catalizatorilor corelate cu rezultatele obținute la determinarea activității sînt:

3. Determinarea dimensiunii medii a cristalelor

W o l k e n s t e i n [8] a arătat că dimensiunea medie a cristalelor influențează conținutul de energie al corpului solid, demonstrînd matematic că banda de energie de la suprafața unui cristal semiconductor determină poziția nivelului-Fermi.

Din teoria electronică a catalizei rezultă că nivelul-Fermi caracterizează conținutul de energie al purtătorilor de sarcină în cristal și acționează ca regulator al mecanismului reacției chimice.

Probele de catalizator de tip A_1, *B* și *C* au fost examinate prin metoda difracției de raze X, pentru determinarea dimensiunii medii a cristalelor [6].

Rezultatele obținute sînt trecute în tabela 2, de unde rezultă că se pot obține dimensiuni medii variabile ale cristalelor, prin modificarea temperaturii de precipitare și a timpului de uscare și de calcinare.

Din compararea tabelelor 1 și 2 se vede că activitatea cea mai ridicată o prezintă probele cu cea mai mică dimensiune medie a cristalelor.

4. Determinările de suprafețe specifice

Acestea s-au făcut folosind metoda dinamică, elaborată de prof. N i a c [7].

Pentru a cuprinde un domeniu cît mai larg de pori, s-au făcut două serii de determinări:

— desorbție cu benzen;

— desorbție cu metanol.

Rezultatele obținute sînt trecute în tabela 3, de unde rezultă că catalizatorul de tip A_1 prezintă cea mai mare suprafață specifică.

5. Trasarea curbelor de distribuție a razei porilor

S-au folosit în acest scop datele izotermelor de desorbție, cu benzen și metanol. Prin derivarea grafică a curbelor $a = f$ (log. r) prin metoda tangentei s-au obținut curbele din figurile 1 și 2, care explică diferențele de suprafețe specifice calculate.

Astfel catalizatorul de tip *B* (cu benzen) are o gamă largă de pori, de la 63 la 769 Å, însă cantitativ numărul acestora este redus [4], fapt care se traduce printr-o suprafață specifică mică.

Catalizatorul de tip *C* are o gamă restrînsă de pori mici, cu maximele la 23, 28 și 34 Å.

Cu toate că numărul acestora este mare, fiind de dimensiuni mici, nu sînt accesibili reactanților, avînd o suprafață specifică mică.

În schimb catalizatorul de tip A_1, ai cărui pori se întind aproape pe întregul domeniu studiat, accesibil reactanților [5], și al căror număr este, de asemenea, important, prezintă suprafața specifică cea mai mare.

Aceste considerații sînt valabile și la determinările de suprafață specifică și de distribuție de pori efectuate cu metanol.

Tabela 2

Nr. crt.	Tipul catalizatorului	Mărimea cristalelor în Å
1	A_1	220
2	*B*	265
3	*C*	300

Tabela 3

Nr. crt.	Tipul catalizatorului	S_{benzen} m²/gr.	$S_{metanol}$ m²/gr.
1	A_1	78	271
2	*B*	44	132
3	*C*	35	120

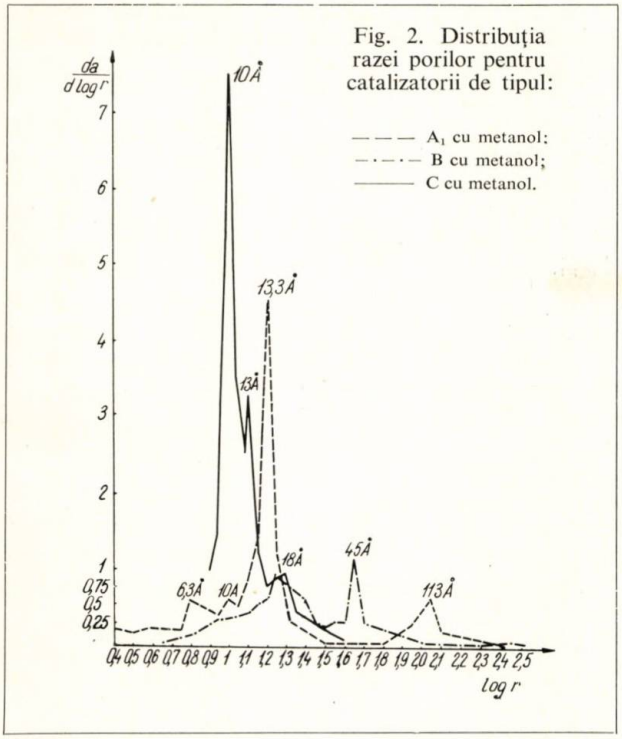


Fig. 2. Distribuția razei porilor pentru catalizatorii de tipul:

6. Determinările de conductibilitate electrică

Studiul conductibilității electrice [1] a solidelor în funcție de temperatură permite determinarea defectelor de rețea. Defectele de rețea condiționează conținutul de energie al corpului solid, localizînd valențele libere ale cristalului și prin aceasta poziția nivelului-Fermi.

Din relația $\sigma = nev$:

în care:

e este sarcina purtătorilor;

n — numărul de purtători;

v — mobilitatea lor.

Se observă că σ este proporțional cu n, deoarece mobilitatea purtătorilor este practic constantă, și că numărul de purtători variază cu temperatura, după o lege de tip Arhenius:

$$n = n_d\, e^{-\frac{Ec}{RT}}$$

în care:

n_d este numărul total de electroni pe nivelurile de defecte;

E_c — energia aparentă de activare a conductibilității electrice.

Tabela 4

Nr. crt.	Tipul catalizatorului	Energia de activare a conductibilității electrice, E (ev)
1	A_1	0,204
2	A_2	0,340
3	A_3	0,400
4	B	0,260
5	C	0,280

Valoarea lui E_c, exprimată în eV, a constituit un criteriu pentru aprecierea activității catalizatorilor în seria A_1, A_2, A_3, B și C.

Determinările s-au efectuat în regim dinamic, în curent de hidrogen, în intervalul de temperatură de 250—400°C.

Rezultatele sînt trecute în tabela 4, din care se vede că cea mai mică energie aparentă de activare de 0,204 eV corespunde catalizatorului de tip A_1, fapt care se corelează bine cu determinările de activitate.

7. Analiza termodiferențială

Analiza termodiferențială a probelor de catalizatori s-a făcut cu scopul de a urmări evoluția proceselor exoterme [2] care au loc datorită cristalizării componenților.

Așa cum se constată din curbele termodiferențiale, caracterul efectelor termice depinde, practic, de condițiile de preparare ale catalizatorului. Astfel, pentru catalizatorul de tip A_1, prima transformare exotermă are loc la 130°C (fig. 3), iar la tipurile A_2, respectiv A_3, aceasta se deplasează spre temperaturi mai ridicate de, 223°C, respectiv de 220°C.

Cea de-a doua transformare are loc la toate tipurile de catalizatori, în jurul temperaturii de 330°C.

Această transformare exotermă la temperatură joasă se traduce, în determinările de activitate, printr-un maximum de conversie de asemenea la temperatură mai scăzută.

În seria catalizatorilor de tip A_1, B și C, la tipurile de catalizatori B și C prima transformare exotermă are loc la temperatură și mai ridicată de 250°C, (fig. 4); în mod corespunzător și maximul de activitate are loc la temperaturi, de asemenea, mai ridicate.

Interpretarea curbelor D.T.A. prin prisma transformărilor de fază, vor forma subiectul unei lucrări ulterioare.

8. Analiza roentgenografică

Analiza roentgenografică este ultima determinare care s-a efectuat asupra probelor de catalizatori cu scopul de a determina formele cristaline care apar în timpul calcinării probelor.

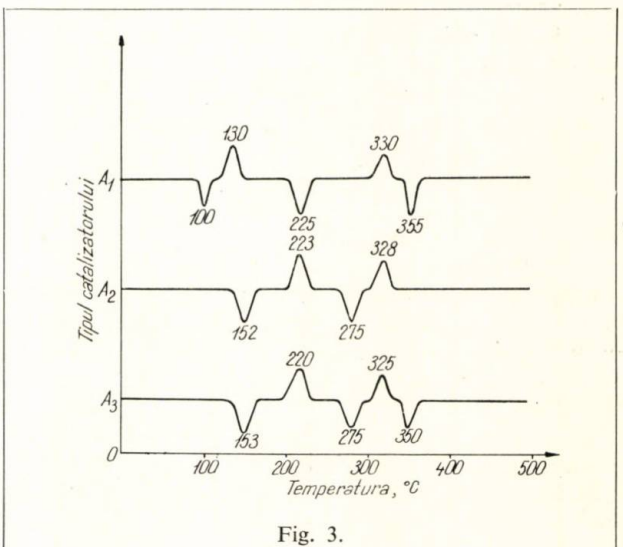


Fig. 3.

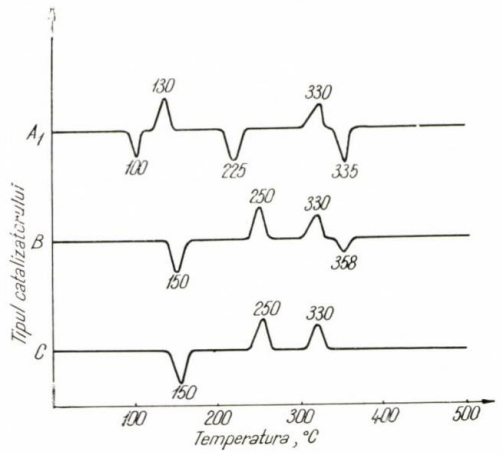


Fig. 4.

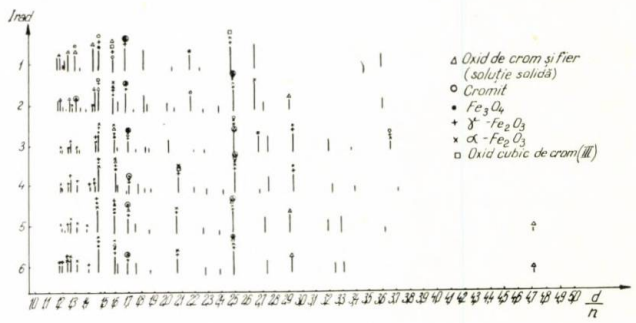


Fig. 5.

Spectrele de difracţii s-au obţinut cu o instalaţie de tip URS — 60, cu înregistrare fotografică.

Calcularea distanţelor interplanetare caracteristice (d/n) s-a făcut cu maşina electronică de calculat, după relaţia Bragg, $2\ x\ d\ x\ \sin\theta = n \cdot \lambda$.

Determinările s-au făcut pentru toate tipurile de catalizatori proaspeţi (respectiv A_1, A_2, A_3 B şi C), precum şi pe probe după determinarea activităţii.

Rezultatele sînt trecute în röntgenograma din figura 5, din care rezultă că în catalizatorul de tip A_1 compoziţia principală de fază este soluţia solidă de oxid de fier şi de crom (sistemul de cristalizare hexagonal), urmată de hematit (α — Fe_2O_3), maghemit (γ — Fe_2O_3) şi magnetită cubică.

La celelalte tipuri de catalizatori A_2, A_3, B şi C apare faza de oxid cubic de crom trivalent.

La catalizatorul de tip A_1, după determinarea de activitate, compoziţia de fază principală este magnetita, însoţită de hematit, soluţie solidă de oxid de fier şi de crom şi de oxid cubic de crom trivalent. La catalizatorii A_2, A_3, B şi C, după activitate nu mai apare soluţia solidă de oxid de fier şi de crom.

Se poate observa că nu există deosebiri esenţiale în structura catalizatorilor obţinuţi în condiţii diferite de pH şi de parametri de preparare.

9. Concluzii

Din studiul proprietăţilor fizice ale sistemului Fe_2O_3 — Cr_2O_3 folosit drept catalizator pentru reacţia de conversie a oxidului de carbon cu vapori de apă, se desprind trei concluzii, care reprezintă rezultate noi ale lucrării de faţă.

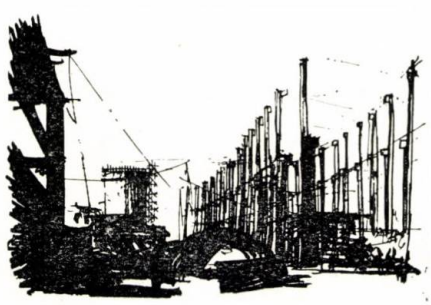
1. Prin modificarea condiţiilor de preparare ale catalizatorului se pot modifica proprietăţile fizice, ca: suprafaţă specifică, mărimea particulelor, distribuţia razei porilor şi compoziţia fazelor.

2. Activitatea catalizatorului este puternic influenţată de mărimea particulelor cristaline, de defectele de reţea, de suprafaţa specifică şi de distribuţia razei porilor. Modificările de structură nu sînt esenţiale pentru activitatea catalizatorului.

3. S-a obţinut un catalizator foarte activ, la o temperatură relativ joasă, care realizează un conţinut de CO rămas neconvertit de 0,78%, la 360°C.

Bibliografie

1. Niculescu, I. V. şi colab. În: Revista de chimie nr. 1, 1962.
2. Bhattachoryya, S. K. şi colab. În: Advances în catalysis, **IX**, 1957, p. 1 114, Acad. press., New York.
3. Ioffe, I. I. şi colab. Cataliza eterogenă. Editura tehnică, Bucureşti 1967.
4. Laudien, şi colab. În: Chemische Tehnik, nr. 8, 1967, p. 484.
5. Szabo, A. S. În: Studii şi cercetări de chimie, **18**, nr. 1, 1970, p. 49.
6. Pieshe, O. şi colab. În: Chemische Tehnik, **18**, nr. 8, 1966.
7. Niac, G. şi colab. În: Revista de chimie, nr. 4, 1964.
8. Wolkenste, Th. În: Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern S 140 VEB. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1964.



C. Vlădescu şi O. Maior

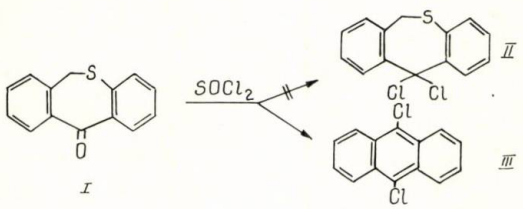
REACŢIA DIBENZ/b, e/TIEPIN-11-ONEI CU UNII DERIVAŢI CLORURAŢI AI SULFULUI ŞI FOSFORULUI. I

Dibenz/b, e/tiepin-11-ona constituie materia primă de la care se poate sintetiza o gamă largă de medicamente din clasa protiadenului cu efecte antihistaminice, antirezerpinice şi antialergice [1—4].

În lucrarea de faţă s-a încercat să se obţină 11,11-diclordibenz/b, e/tiepina (II) prin acţiunea clorurii de tionil asupra dibenz/b, e/tiepin-11-onei (I). Se ştie că, în cazul tioxantonei, această reacţie duce cu randamente bune la 10,10-diclortioxantonă [5]. În experienţele efectuate de autori nu a rezultat substanţa (II), dar s-a observat o altă transformare interesantă.

Astfel, prin refluxarea cetonei (I) cu clorură de tionil în exces, s-a obţinut un produs care prin recristalizare din alcool etilic se prezintă sub formă de ace galben-verzui deschis şi are p.t. = 210—211°C.

Această substanţă conţine clor şi nu conţine sulf. S-a dovedit că în loc de derivatul (II) aşteptat s-a obţinut, cu randament bun, 9,10-diclorantracen (III).

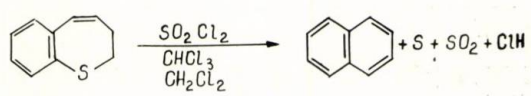


Substanţa (III) a fost identificată ca 9,10-diclorantracen, deoarece punctul de topire mixt cu o probă autentică nu dă depresiune, iar spectrul I.R. este superpozabil. Compusul (III) a fost transformat cu zinc pulbere în antracen şi prin oxidare cu CrO_3/CH_3COOH în 9,10-antrachinonă.

În timpul reacţiei are loc, deci, contracţia ciclului de şapte atomi, cu expulzarea sulfului, concomitent cu înlocuirea oxigenului carbonilic şi substituirea unui hidrogen de la carbonul 6, cu clor.

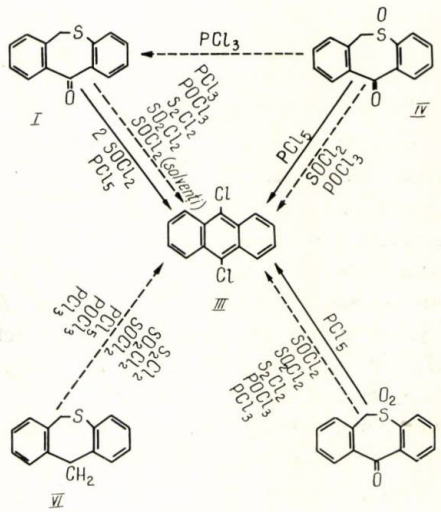
În clasa tiepinelor, literatura semnalează cîteva reacţii de desulfurare, cu contracţie de ciclu care se efectuează, în general, cu cupru în chinoleină sau cu dimetilftalat la fierbere [7] sau prin desulfurare cu Ni Raney [8].

Se menţionează astfel lucrarea lui Trainelis şi Livingston [9], care din benzo/b/tiepină şi clorură de sulfuril obţin naftalină şi sulf după reacţia:



În clasa dibenzo/b, e/tiepinelor o astfel de desulfurare nu a fost semnalată pînă în prezent.

Pentru a se studia mai îndeaproape această reacţie, au fost efectuate o serie de investigaţii care vor fi descrise în continuare şi care sînt redate pe scurt în schema 1.



Aşa cum reiese din această schemă, pentru ca reacţia de desulfurare să se poată produce cu randament bun sînt necesari minimum 2 moli clorură de tionil pentru 1 mol de compus (I). Folosind un raport molar de 1/1, aproximativ jumătate din produsul iniţial rămîne netransformat.

Încercările de efectuare a reacţiei în solvenţi cu punct de fierbere apropiat de punctul de fierbere al clorurii de tionil au eşuat, recuperîndu-se de fiecare dată compusul iniţial. Solvenţii utilizaţi au fost:

$$CCl_4,\ CHCl_3,\ CH_2Cl_2,\ C_6H_6.$$

Pentru a se studia ce efect are asupra reacţiei oxidarea atomului de sulf din poziţia 5 a heterociclului, au fost efectuate următoarele încercări:

Sulfoxidul (IV) şi sulfona (V), în condiţiile de reacţie utilizate pentru dibenzotiepinona de bază (I), nu duc la formare de compuşi antracenici. În cazul sulfonei (V) se recuperează cantitativ substanţa iniţială, de unde concluzia că oxidarea completă a atomului de sulf din poziţia 5 a heterociclului stabilizează substanţa faţă de acţiunea clorurii de tionil.

Existenţa grupării cetonice din poziţia 11 joacă un rol important în această reacţie de desulfurare, deoarece prin acţiunea clorurii de tionil asupra dibenz/b, e/tiepinei nu se obţine 9,10-diclorantracen.

Aceeaşi reacţie de trecere a compusului (I) în (III) a fost găsită şi în cazul tratării heterociclului cu penta-

clorură de fosfor. Spre deosebire de clorura de tionil, pentaclorura de fosfor este mai energică și transformă în 9,10-diclorantracen substanțele: (I), (IV), (V). În cazul sulfonei (V) se găsesc, însă, alături de (III), și cantități apreciabile de produs nereacționat. Tiepina (VI) nu duce la derivat antracenic nici în acest caz.

Pentru a se urmări comportarea substanței (I) și a derivaților săi față de alți compuși cloruranți ai sulfului a fost încercată reacția cu clorură de sulfuril și monoclorură de sulf.

Clorura de sulfuril este cunoscută ca agent clorurant al tioeterilor, care au în poziția alfa față de atomul de sulf o grupare metilenică, mai puternică decît clorura de tionil [10, 11]. În încercările efectuate de autori cu această substanță s-au obținut în toate cazurile rășini din care nu s-a putut izola substanța (III).

Monoclorura de sulf nu prezintă acțiune desulfurantă asupra tiepinonelor (I), (IV), (V) și (VI), deoarece din reacție s-au recuperat, în toate cazurile, produșii inițiali.

De asemenea, s-a încercat modul de acțiune, în această reacție, a triclorurii și oxiclorurii de fosfor. Triclorura reduce cu randament bun sulfoxidul (IV) la tiepinona de bază (I), comportare ce era de așteptat, deoarece recent Granoth și colaboratorii [13] au elaborat o metodă de preparare a difenilsulfurilor prin acțiunea triclorurii de fosfor asupra difenilsulfoxizilor respectivi.

PCl_3 nu prezintă, însă, nici un efect asupra tiepinonei (I) și sulfonei (V).

În ceea ce privește oxiclorura de fosfor, aceasta nu are acțiune asupra substanțelor (I), (IV), (V), (VI), în sensul transformării lor în compusul antracenic (III).

PARTEA EXPERIMENTALĂ

A. Reacțiile dibenz/b,e/tiepinonelor (I), (V) și (IV) și ale dibenz/b, e/tiepinei (VI) cu compuși halogenați de sulf

1. *Obținerea* 9,10-*diclorantracenului din dibenz/b, e/tiepin*-11-*onă (I)*

a. Reacția cu clorură de tionil în exces

Se refluxează în condiții anhidre, timp de 6 ore, 2,3 g (I) cu 10 ml clorură de tionil. În timpul refluxării se degajă puternic SO_2 și HCl. În mediul de reacție nu se constată, prin cromatografie pe strat subțire, prezența sulfului elementar. Cromatografia s-a efectuat pe silicagel G cu eluent 3 p. eter de petrol, 1 p. benzen. Developarea cromatogramei s-a făcut prin colorare în vapori de iod, pentru compusul (I), și sulf. 9,10-Diclorantracenul, care nu se colorează în aceste condiții, a fost pus în evidență prin fluorescență în U.V. (fluorescență albastră sau albă, cu aureolă albastră în cazul concentrațiilor mari). Cromatograma s-a efectuat față de martori. Se îndepărtează clorura de tionil, în exces, la presiune redusă, și reziduul solid se spală cu eter de petrol rece. Se recristalizează din benzen și apoi din alcool etilic, obținîndu-se cristale aciculare galbene, cu p.t. = 210—211°C, randament 2 g.

Punctul de topire mixt al acestui produs cu o probă autentică nu dă depresiune, iar spectrul I.R. este superpozabil.

Prin refluxarea 9,10-diclorantracenului obținut cu CrO_3 în acid acetic glacial se obține 9,10-antrachinonă cu p.t. = 285—286°C. Calcinarea cu pulbere de zinc în exces duce la antracen. Se menționează faptul că antracenul se obține și prin calcinarea cu pulbere de zinc a substanței inițiale (I).

b. Reacția cu clorură de tionil mol la mol

Se tratează așa cum s-a arătat un amestec de 1,15 g (I) cu 0,35 ml clorură de tionil. După recristalizarea din benzină de extracție a produsului de reacție, se obțin cristale roșiatice cu p.t. = 88—160°C, care prin cromatografiere pe strat subțire de silicagel G, cu eluent benzină de extracție (60—80°C), separă tiepinona (I), care rămîne la start, și compusul (III), cu Rf. aproximativ 0,9. Martorii prezintă aceleași Rf. Deoarece operația de izolare a acestor două substanțe prin recristalizare este foarte dificilă, produsele se pot separa prin cromatografie pe coloană de silicagel sau oxid de aluminiu, cu eluent benzină de extracție, benzen (4:1, V/V).

c. Reacția cu clorură de tionil 2 moli la 1 mol tiepinonă (I)

1,15 g (I) se tratează ca la punctul A 1 a cu 0,7 ml. (1,19 g) $SOCl_2$. Se obțin 0,9 g, 9,10-diclorantracen cu p.t. = 210—211°C nu se mai pune în evidență compus (I) netransformat.

d. Reacția clorurii de tionil (2 moli) cu dibenz/b,e/tiepin-11-onă (1 mol), în diverși solvenți

Se iau în reacție cantitățile de clorură de tionil și compus (I) ca la punctul A 1 c, folosindu-se cîte 10 ml din următorii solvenți: cloroform, tetraclorură de carbon, benzen. După refluxare și tratare ca la punctul A 1 a, s-a recuperat după fiecare experiență produsul inițial (I) aproape cantitativ.

2. *Reacția dintre clorura de tionil în exces și dibenz-/b, e/-tiepin*-11-*on*-5,5-*dioxidul (V)*

1,3 g (V) se refluxează ca la punctul A 1 a cu 5 ml clorură de tionil. După prelucrarea corespunzătoare se recuperează sulfona (V).

3. *Reacția clorurii de tionil în exces cu dibenz/b, e/tiepin*-11-*on*-5-*oxidul (IV)*

În condițiile expuse la punctul A 1 a, se refluxează 1,25 g sulfoxid (IV), preparat după (1), cu 0,7 ml clorură de tionil. Are loc o reacție energică. Din amestecul de reacție prelucrat se separă un produs alb-cristalin, care, recristalizat din benzen, are p.t. = 124—126°C (0,6 g), produs care nu a fost studiat mai departe. Cromatografia pe strat subțire a amestecului de reacție arată absența compusului (III).

4. *Reacția dibenz/b,e/tiepinei (VI) cu clorura de tionil*

1,08 g (VI) se refluxează cu 2 moli clorură de tionil și se prelucrează ca la punctul A 1 a. Se obține în final o rășină neagră, care la cromatografie pe strat subțire pe silicagel G, în eluent eter de petrol-

benzen (3:2 V/V), separă şapte componenţi care nu au fost identificaţi, dar dintre care nici unul nu este substanţa (III).

5. *Reacţia compuşilor (I) şi (V) cu clorura de sulfuril*

a. Dibenz/b,e/tiepin-11-ona (I)

1,15 g (I) se refluxează cu 3 ml SO_2Cl_2 o jumătate de oră pe baie de apă. Reacţia începe la rece cu violenţă, cu degajare de SO_2 şi HCl. Se îndepărtează excesul de reactiv la presiune redusă şi se obţine o răşină neagră, din care autorii nu au reuşit să separe nici un compus unitar.

b. Dibenz/b,e/tiepin-11-on-5,5-dioxidul (V)

1,3 g (V) se refluxează în 10 ml clorură de metilen cu 0,7 ml clorură de sulfuril. După 6 ore de reflux se îndepărtează solventul şi se recuperează sulfona iniţială (0,6 g după recristalizare).

6. *Reacţia dibenz/b,e/tiepin-11-onei cu clorura de sulf*

1,15 g (I) se refluxează 5 ore cu 3 ml clorură de sulf. Se îndepărtează la presiune scăzută reactivul în exces şi se obţine un reziduu uleios, care prin şedere cristalizează. După recristalizare din alcool etilic anhidru se obţine substanţa iniţială.

B. Reacţiile dibenz/b,e/tiepinonelor (I), (IV) şi (V) şi a dibenz/b,e/tiepinei (VI) cu compuşi halogenaţi de fosfor

1. *Reacţia dibenz/b, e/tiepinonelor (I), (IV) şi (V) cu oxiclorura de fosfor*

Metoda care se utilizează în general a fost încălzirea la reflux a tiepinonelor cu oxiclorura de fosfor, în raport 1:2 moli respectiv, timp de 6 ore. Se îndepărtează apoi oxiclorura în exces la presiune scăzută şi se prelucrează produsul. În cazul compuşilor (I) şi (IV), se produc rezinificări. În cazul sulfonei (V), reziduul spălat cu benzină şi recristalizat în alcool etilic conduce la produsul iniţial.

2. *Reacţia dibenz/b, e/tiepinelor (I), (IV), (V) şi (VI) cu triclorura de fosfor*

Se încălzesc 6 ore amestecuri formate din compusul dibenztiepinic (I), (IV) şi (VI) şi triclorură de fosfor (1:2 moli), în instalaţii de refluxare prevăzute cu tub de clorură de calciu. Se spală masa de reacţie cu benzină şi se recristalizează substanţa solidă din alcool etilic. În toate cazurile se recuperează produşii iniţiali.

Sulfoxidul (IV) — 0,6 g, tratat cu 0,7 ml PCl_3 reacţionează violent la rece. După spălare cu benzină şi recristalizare din alcool,se obţine dibenz/b,e/tiepinona (I) cu p.t. mixt cu o probă autentică fără depresiune, iar spectrul I.R. este superpozabil. Randament 0,4 g.

3. *Reacţia cu pentaclorură de fosfor*

a. Dibenz/b,e/tiepin-11-ona (I)

1,15 g (I) se refluxează cu 2,1 g PCl_5 (mic exces) 2 ore. Solidul negru rezultat se spală cu benzină. Cristalele obţinute după recristalizare din benzină şi apoi din acid acetic glacial dau 0,6—0,7 g diclorantracen (III) cu p.t. = 210—211°C. Punct mixt cu o probă autentică fără depresiune.

b. Dibenz/b, e/tiepin-11-on-5-oxidul (IV)

1,25 g (IV) se amestecă cu 2,1 g PCl_5 într-o instalaţie cu reflux. Reacţia începe la rece. Se încălzeşte 2 ore la reflux. După răcire solidul negru obţinut se spală cu benzină şi se recristalizează din benzină, rezultînd 0,2 g cristale aciculare galbene de 9,10-diclorantracen cu p.t. = 210—211°C.

c. Dibenz/b,e/tiepin-11-on-5,5-dioxidul (V)

1,3 g (V) se amestecă cu 2,1 g PCl_5 şi se încălzeşte pe baie de ulei la 115—120°C. Reacţia se amorsează greu. Se degajă HCl, timp de 2 ore. Masa de reacţie cristalină galbenă se extrage cu benzen la cald. La răcire se depun cristale galbene de 9,10-diclorantracen. În balon a rămas aproximativ 0,1 g dintr-un reziduu alb cristalin, care recristalizat din alcool etilic duce la sulfona iniţială, cu p.t. = 127—128°C.

Observaţii:

9,10-DICLOR-ANTRACENUL (III)

S-a obţinut după metoda descrisă de Ninaev şi Fedorova [6] cu p.t. 210—211°C.

DIBENZ/b, e/TIEPIN-11-ONA (I)

S-a obţinut după metoda lui Rajsner şi colaboratorii [1] cu p.t. = 86—88°C.

DIBENZ/b, e/TIEPIN-11-on-5-OXIDUL (IV)

S-a obţinut după metoda lui Rajsner şi colaboratorii [1] cu p.t. = 98°C.

DIBENZ/b, e/TIEPIN-11-on-5,5-DIOXIDUL (V)

S-a obţinut după metoda lui Rajsner şi colaboratorii (1) cu p.t. = 127—128°C.

6,11-DIHIDRODIBENZO/b, e/TIEPINA (VI)

S-a preparat după Henesova şi colaboratorii [12] cu p.t. = 103°C.

Bibliografie

1. Rajsner, M. şi Protiva, M. În: Cesk. Farm. **11**, 1962, p. 404.
2. Rajsner, M., Seidlova, V. şi Protiva, M. În: Cesk. Farm. **11**, 1962, p. 451.
3. Protiva, M., Adlerova, E., Seidlova, V. şi Metisova, J. Patent cehoslovac 107631, 1963; În: Chem. Abstr. **60**, 1964, p.1 718 f.
4. Rajsner, M., Svatek, E., Metysova, J. şi Protiva, M. În: Coll. Czech. Chem. Comm. **34**, nr. 7, 1969, p. 1 963.
5. Hafez, M. M., Latif, N. şi Zeido, J. F. În: J. Org. Chem. **26**, 1961, p. 3 990.
6. Ninaev, M. I. şi Fedorov, B. P. În: Zhur. Prikladnoi Khim. **3**, 1930, p. 881; Chem. Abstr. **25**, 1931, p. 1 252.
7. Ludon, D., Salon, A. B. D. şi Summers, N. A. În: J. Chem, Soc. 1957, p. 3 814.
8. Badger, G. M., Chenehit, P. şi Sasse, V. H. F. În: J. Chem. Soc. 1962, p. 3 241.
9. Traynelis, V. J. şi Livingston, J. R. jr. În: J. Org. Chem. **29**, 1964, p. 1 092.
10. Bordwell, F. G. şi Pitt, M. În: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1955, p. 572.
11. Truce, W. E., Biru, G. H. şi Bee, E. T. Mc. În: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1952, p. 3 594.
12. Henesova, Seidlova, V., Rajsner, M., Adlerova, E. şi Protiva, M. În: Monatsh, **96**, 1965, p. 650.
13. Granoth, I., Kalir, A. şi Palah, Z. În: J. Chem. Soc. (c), 1969, p. 2 424.

△ △ △

SCURTE COMUNICĂRI

A. Marcu: **Metoda magnetică pentru determinarea compoziției de faze în sistemul $Fe_2(MoO_4)_3-MoO_3$**

Sistemul $Fe_2(MoO_4)_3$—MoO_3 prezintă interes datorită proprietăților sale catalitice deosebite în reacțiile de oxidare, fapt pentru care, o serie de cercetători au studiat influența compoziției de faze a acestui sistem asupra activității și a selectivității catalitice [1—3].

Cunoscînd în prealabil că proba de analizat conține numai cele două faze amintite și deci tot fierul se găsește sub formă de molibdat, cele două faze se pot determina cantitativ prin dozarea fierului și a molibdenului, folosind metodele chimice și fizice cunoscute.

Kuzneţova și colaboratorii [4] au stabilit că o soluție 0,3 M de hidrazină în acid clorhidric este un solvent selectiv pentru molibdatul fierului trivalent $Fe_2(MoO_4)_3$. Selectivitatea acestui solvent este totuși relativă, deoarece și oxidul molibdenic MoO_3 se solvă în proporție de aproximativ 14—16%, fapt care influențează negativ precizia determinării și nu elimină, în final, separarea chimică și dozarea celor două metale.

Metodele expuse sînt discontinue, necesită un timp îndelungat și implică distrugerea probei.

În această lucrare se prezintă o metodă magnetică de determinare a compoziției de faze în sistemul $Fe_2(MoO_4)_3$—MoO_3, care permite o determinare continuă, rapidă și fără distrugerea probei. Într-o lucrare anterioară [5] s-a arătat că molibdatul de fier este o substanță paramagnetică, avînd susceptibilitatea magnetică egală cu $(41{,}2 \pm 0{,}4)\cdot 10^{-6}$ u.e.m. la 25°C.

Din datele de literatură [6] confirmate și de lucrările autorului, rezultă că oxidul molibdenic este o substanță slab paramagnetică, a cărei susceptibilitate magnetică este de aproximativ $0{,}02.10^{-6}$ u.e.m. și care, practic, nu variază cu temperatura.

Diferența apreciabilă dintre susceptibilitățile magnetice ale celor două faze și aditivitatea susceptibilităților paramagnetice oferă posibilitatea determinării compoziției de faze în sistemul $Fe_2(MoO_4)_3$—MoO_3 prin determinări de susceptibilitate magnetică.

Pe baza acestor considerente, pentru sistemul dat, se poate aplica relația:

$$\chi_p = \frac{b\,(\chi_b - \chi_a)}{100} + \chi_a, \qquad (1)$$

în care:

χ_a este susceptibilitatea magnetică a molibdatului de fier;

χ_b — susceptibilitatea magnetică a oxidului molibdenic;

χ_p — susceptibilitatea magnetică a probei de amestec;

b — concentrația procentuală a oxidului molibdenic.

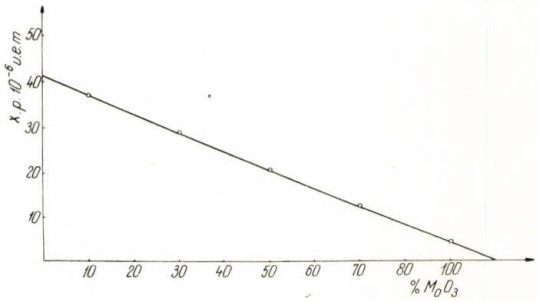


Fig. 1. Variația susceptibilității magnetice a amestecului $Fe_2(MoO_4)_3-MoO_3$ la 25°C, în funcție de concentrația procentuală în MoO_3.

Înlocuind în relația (1) χ_a și χ_b cu valorile cunoscute și rearanjînd termenii se obține:

$$b = \frac{41{,}2 - \chi_p}{41{,}18} \cdot 100. \qquad (2)$$

Conform acestei metode precizia determinării concentrației procentuale b este egală cu precizia de determinare a susceptibilității magnetice, care în determinări curente este aproximativ de 1%.

Sursa principală de erori care pot interveni în determinarea lui χ_p o constituie puritatea magnetică a probei, care nu trebuie să conțină substanțe străine, diamagnetice sau feromagnetice, prin urmare susceptibilitatea magnetică a probei χ_p trebuie să fie invariabilă cu intensitatea cîmpului magnetic.

Considerentele teoretice enunțate anterior s-au verificat experimental atît cu probe-etalon (fig. 1), cît și în studiul unor catalizatori din sistemul $Fe_2(MoO_4)_3$—MoO_3 [7].

1. Adkins, H. și Paterson, W. R. În: J. Am. Chem. Soc., **53**, 1931, p. 1 512.
2. Boreskov, G. K. ş.a. În: Kinetika i Kataliz, **7**, 1966, p. 144.
3. Popescu, A., Szabo, A. și Nicolescu, I. V. În: Revista de chimie, **10**, 1966, p. 602.
4. Kuzneţova, A. S., Skrebkova, L. M. și Hristoforov, B. S. În: Kinetikai Kataliz, **7**, **2**, 1966, p. 354.
5. Marcu, A., Şerban, S., Făgărăşanu C., Belea, E. și Făclieru, A. În: Revista de chimie. **21**, nr. 7, 1970, p. 405.
6. Baudet, J. În: J. Chim. Phys., **58**, 1961, p. 845.
7. Marcu, A., Făgărăşanu, C., Levinţa, V., Şerban, S., Belea, E. și Făclieru, A.În: Revista de chimie· **21**, nr. 3, 1970, p. 121.

Vasilica Mitran

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI SOLUȚIEI DE ALUMINAT ȘI A RAPORTULUI DE AMORSĂ ASUPRA DESCOMPUNERII SOLUȚIILOR DE ALUMINAT

Descompunerea soluțiilor de aluminat este un proces fizico-chimic complex a cărui desfășurare este influențată de o serie de factori, și anume: regim de temperatură, cantitatea și calitatea hidratului de aluminiu utilizat ca amorsă, concentrația soluției de aluminat, conținutul de impurități al soluției, modul de agitare etc.

Prin durata sa — 70—80% din durata totală a procesului Bayer — și prin influența pe care o are asupra celorlalte faze, descompunerea are un rol determinant asupra indicatorilor economici ai uzinei.

Constituind una dintre cele mai importante faze ale tehnologiei de fabricare a aluminei, descompunerea a fost și este obiectul a numeroase cercetări.

În prezent, mecanismul descompunerii soluțiilor de aluminat este lămurit [1, 2], reușindu-se să se întocmească modelul matematic al acestui proces [3].

S-a stabilit [4, 5] că viteza de reacție este proporțională cu suprafața totală a particulelor de hidrat de aluminiu prezente în soluție la un moment dat și cu pătratul gradului de suprasaturare a soluțiilor de aluminat:

$$\frac{dx}{dt} = KA_t \frac{(xt - x\infty)^2}{(a - x\infty)^2}$$

unde:

$\frac{dx}{dt}$ este viteza reacției de descompunere;

K — constantă care depinde de temperatură;

A_t — suprafața amorsei la timpul t, m^2/l;

xt și $x\infty$ — concentrația molară a aluminatului de sodiu la timpul t și la echilibru;

a — concentrația molară a hidroxidului de sodiu la echilibru.

Creșterea vitezei de descompunere se poate realiza prin mărirea suprafeței hidratului de aluminiu adăugat pentru amorsarea reacției și prin creșterea gradului de suprasaturare a soluțiilor de aluminat (reducerea modulului caustic inițial și a concentrației soluției).

Aceste metode nu se pot aplica economic decît parțial. Încercările de a utiliza alumină activă, cu un înalt grad de dispersie, nu și-au găsit o largă aplicare practică, hidratul obținut fiind foarte fin [6]. De asemenea, creșterea gradului de suprasaturare a soluției de aluminat prin reducerea concentrației prezintă dezavantaje pentru faza de evaporare, în special în cazul cînd leșierea bauxitei se face cu soluții concentrate.

În practică se caută o corelare optimă a parametrilor, astfel încît să se asigure:

— reducerea investiției specifice a descompunerii;

— creșterea producției de hidrat de aluminiu pe unitatea de volum de descompunere;

— reducerea consumului de căldură la evaporare.

În tabela 1 se prezintă parametrii principali ai descompunerii pentru cîteva instalații industriale [7—10].

Tabela 1

Parametrul	Bayer original	America	Europa de vest	Franța Gardanne	R.P.U.	U.R.S.S.	R.S.R.
Temperatura inițială finală	60 40	70 55	50 45	48 44	59 39	58 45	58—60 45
Concentrația Na_2O_k, g/l	100—110	90—105	150—160	170	144—153	140—150	135—140
Timp descompunere, ore	100—120	40—50	50—60	50	130	55—60	65—70
Modul caustic inițial final	1,8—1,9 4,5—5,0	1,55—1,60 2,8 —3,1	1,5—1,6 2,8—3,1	1,5—1,6 2,8—3,1	1,71 3,7—3,8	1,72 3,44	1,71—1,75 3,3 —3,4
Raport de amorsă	2,1—2,7	1,5 —1,0	1,8—2	3,0—3,5	2,3	2,0	2,0
Randament de descompunere	60	50	50	50	53—55	50	48—50
Productivitate kg Al_2O_3/m^3 decontat, 24 ore	9—10	18—20	22—25	26—28	12,7—14,4	22—23	16—17

Se observă diferențe mari de concentrație între uzinele americane și cele europene, explicabile prin diferențe în natura bauxitelor prelucrate. Uzinele americane, prelucrînd bauxite hidrargilitice ce necesită concentrații mici de Na_2O_k pentru atac, realizează o intensificare a descompunerii prin reducerea concentrației soluției de aluminat. Bauxitele prelucrate de uzinele europene sînt, în general, de natură boehmitică și diasporică. Pentru reducerea consumului de căldură în faza de evaporare, se impun concentrații mai ridicate ale soluțiilor de aluminat. În acest caz, pentru intensificarea procesului de descompunere s-a acționat asupra celorlalți parametri: regim de temperatură, raport de amorsă (r.a.).

În ultimii ani în U.R.S.S. și R.P. Ungară s-au întreprins numeroase studii în laborator și în instalații industriale în direcția creșterii concentrației soluției de aluminat și a măririi raportului de amorsă [4, 10, 11, 12].

S-a ajuns la concluzia că se poate mări concentrația soluției de aluminat pînă la 150 g Na_2O_k/l, fără a afecta prea mult viteza de descompunere. Pentru compensarea reducerii gradului de suprasaturare a soluției, cercetătorii maghiari [10] recomandă reducerea temperaturii de descompunere cu circa 1,3°C/l g Na_2O_k, la creșterea concentrației de peste 140 g Na_2O_k /l.

Pentru R.S.R., care prelucrează bauxite diasporice, posibilitatea creșterii concentrației soluției de aluminat prezintă un interes deosebit. Ca urmare, în anul 1966, serviciul de cercetare uzinal în colaborare cu ICECHIM — secția de metalurgie neferoasă, au studiat comportarea la descompunere a soluțiilor de aluminat în domeniul de concentrații 130—170 g Na_2O_k/l.

Lucrările s-au efectuat la scară de laborator mărită. Decompozoarele cu un volum de 10 l, au avut o formă similară cu decompozoarele industriale. Agitarea s-a făcut prin aerolift. Aerul preîncălzit la 40°C s-a alimentat la o presiune de 60 mm Hg.

Decompozoarele s-au introdus într-o baie de apă termostatată a cărei temperatură s-a menținut constantă cu o precizie de $\pm$ 0,5°C.

În lucrările efectuate, concentrația în Na_2O a soluției de aluminat a variat în domeniul 130—170 g/l, iar raportul de amorsă (raport gravimetric Al_2O_3 adăugat ca amorsă/Al_2O_3 prezent în soluție) între 2 și 3,5.

Temperatura inițială a fost de 48°C, iar cea finală de 44°C, în timpul descompunerii, temperatura a scăzut uniform cu o viteză de 0,5°C/6 h.

Randamentul de descompunere s-a calculat pe baza analizei soluțiilor. Din soluții, alumina s-a determinat complexometric, iar Na_2O_k prin titrare cu HCl în prezența fenolftaleinei.

Granulația amorsei și a hidratului de aluminiu obținut s-a stabilit prin clasare volumetrică pentru clasele peste 50 μ și prin sedimentare cu pipeta Andreasen sub 50 μ.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 2 și figurile 1—3.

Tabela 2

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI SOLUȚIEI DE ALUMINAT ȘI A RAPORTULUI DE AMORSĂ ASUPRA RANDAMENTULUI DE DESCOMPUNERE

Analiza soluției, g/l							Timp de descompunere, h	r.a. = 2		r.a. = 2,5		r.a. = 3		r.a. = 3,5	
Na_2O_k	Al_2O_3	α_k	Na_2Oc	V_2O_5	SiO_2	C_{org}		α_k	%	α_k	%	α_k	%	α_k	%
130	124,3	1,72	11,5	0,25	0,40	0,25	8	3,12	44,8	3,28	47,6	3,36	48,7	3,41	49,6
							12	3,44	50,0	3,52	51,2	3,62	52,5	3,65	52,9
							24	3,94	56,3	3,96	56,6	4,13	58,4	4,20	59,0
							36	4,01	57,1	4,18	58,8	4,22	59,3	4,26	59,6
							48	4,03	57,3	4,20	59,0	4,25	59,5	4,27	59,7
140	135,4	1,70	12,3	0,26	0,40	0,26	8	3,06	44,5	3,16	46,3	3,31	48,6	3,32	48,8
							24	3,64	53,3	3,74	54,5	3,83	55,6	3,86	56,0
							36	3,71	54,1	3,79	55,2	3,93	56,7	4,04	57,9
							48	3,79	55,2	3,93	56,7	4,02	57,7	4,09	58,4
150	142,0	1,74	13,2	0,27	0,42	0,24	12	3,10	44,0	3,18	45,4	3,29	47,2	3,37	48,4
							24	3,44	49,5	3,56	51,1	3,66	52,5	3,74	53,5
							36	3,55	51,0	3,70	53,0	3,82	54,5	3,92	55,6
							48	3,64	52,2	3,75	53,6	3,86	55,0	3,98	56,3
160	155,0	1,70	13,8	0,28	0,48	0,25	12	2,78	38,8	2,80	39,4	2,85	40,3	2,96	42,5
							24	3,06	44,5	3,09	45,0	3,20	46,8	3,39	49,9
							36	3,18	46,5	3,47	50,9	3,37	49,5	3,60	52,8
							48	3,34	49,0	3,41	50,1	3,50	51,5	3,62	53,0
170	159,0	1,75	14,9	0,28	0,52	0,25	12	2,36	26,0	2,46	29,0	2,60	32,7	2,80	37,4
							24	2,68	34,1	2,70	35,1	2,90	39,6	3,09	43,4
							36	2,76	36,5	2,80	37,5	3,06	42,8	3,24	46,0
							48	2,95	40,7	3,06	42,9	3,28	46,7	3,55	50,7
							65	3,11	43,8	3,19	45,2	3,49	49,8	—	—

Creşterea concentraţiei soluţiei de aluminat modifică cinetica reacţiei de descompunere (fig. 1).

Durata procesului, corespunzătoare unui randament de descompunere de 50%, este puternic influenţată de concentraţia soluţiei de aluminat şi de raportul de amorsă (fig. 2).

În domeniul 130—140 g Na_2O_k /l, curbele de variaţie a duratei de descompunere (pentru un randament de 50%), la creşterea raportului de amorsă în limitele 2,5—3,5 au aspectul unor drepte paralele cu abscisa (fig. 3). Rezultă că, la aceste concentraţii, mărirea raportului de amorsă peste 2 nu este justificată economic.

La concentraţii mari (160—170 g Na_2O_k/l) ale soluţiei de aluminat, obţinerea unui randament de descompunere de 50%, la o durată a procesului care să prezinte importanţă practică, este realizabilă numai la un raport de amorsă de ordinul 3—3,5 (fig. 3).

În cazul prelucrării soluţiilor cu concentraţie mare, obţinerea unei productivităţi ridicate este realizabilă numai în detrimentul randamentului. Pentru realizarea aceleiaşi productivităţi în instalaţia de descompunere, în cazul cînd concentraţia în Na_2O_k a soluţiei creşte de la 140 la 160 g/l, modulul caustic final trebuie să scadă de la 3,4 la 2,95, ceea ce corespunde unei reduceri a randamentului de descompunere de la 50 la 42,5% (fig. 4).

În cazul cînd concentraţia soluţiei de aluminat este ridicată, pentru a nu fi afectat negativ randamentul de extracţie se impune necesitatea reducerii modulului caustic iniţial al soluţiei (tabela 1).

Curbele granulometrice ale hidratului de aluminiu obţinut în încercările efectuate, practic, s-au suprapus peste curbele granulometrice ale amorsei, exceptînd hidratul obţinut la concentraţie de 160—170 g Na_2O_k/l şi r.a. = 2—2,5. În acest din urmă caz, s-a observat o tendinţă de creştere a granulaţiei hidratului de aluminiu.

Trebuie menţionat faptul că în încercările efectuate nu s-a făcut recircularea amorsei. O imagine clară privitoare la influenţa creşterii concentraţiei soluţiei de aluminat şi a măririi raportului de amorsă asupra granulaţiei hidratului rezultat se poate obţine numai în cazul recirculării amorsei, de preferat în încercări industriale.

Paralel cu încercările de descompunere prezentate, s-a urmărit influenţa creşterii concentraţiei asupra separării şlamului şi asupra decantării hidratului de aluminiu. În limitele de concentraţie în care s-a lucrat, reducerea vitezei de decantare ca urmare a creşterii vizcozităţii soluţiei se poate compensa prin mărirea adaosului de floculant.

În ceea ce priveşte decantarea hidratului, s-a observat o reducere accentuată a vitezei de decantare la mărirea raportului de amorsă peste 2,5. Concentraţia de Na_2O_k are o influenţă mai mică asupra decantării hidratului de aluminiu.

Luînd ca termen de comparare soluţia de aluminat cu concentraţia 140 g Na_2O_k/l şi $\alpha_k = 1,7$, pe baza datelor obţinute în laborator s-a efectuat o serie de calcule pentru a stabili influenţa modificării concentraţiei soluţiei asupra principalilor indici ai procesului tehnologic.

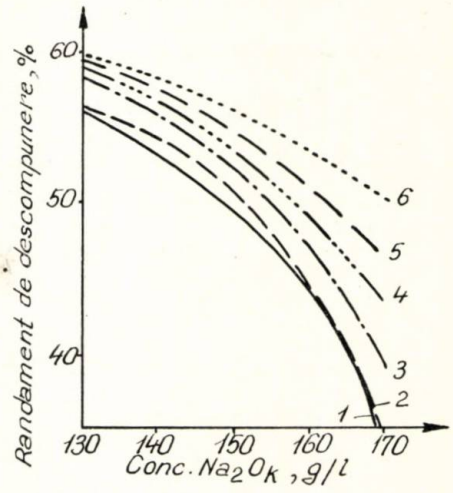


Fig. 1. Influenţa concentraţiei şi a raportului de amorsă asupra randamentului de descompunere la 24 şi la 48 ore de descompunere:
Timp 24 ore: *1* — r.a. = 2; *2* — r.a. = 2,5; *3* — r.a. = 3,0; *4* — r.a. = 3,5.
Timp 48 ore: *5* — r.a. = 3,0; *6* — r.a. = 3,5.

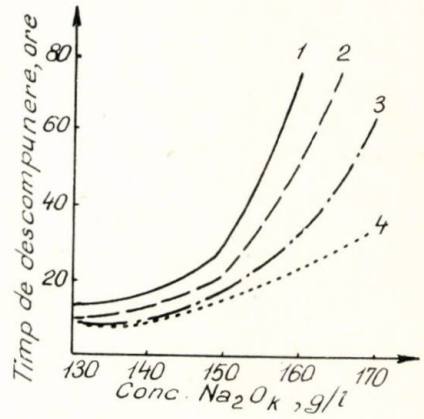


Fig. 2. Influenţa concentraţiei de Na_2O_k asupra duratei descompunerii la diferite valori ale raportului de amorsă:
1 — r.a. = 2,0; *2* — r.a. = 2,5; *3* — r.a. = 3,0; *4* — r.a. = 3,5.
Cond. comune: ti = 48°C; tf = 44°C; $\alpha_{ki} = 1,70$; η Al_2O_3 = 50%.

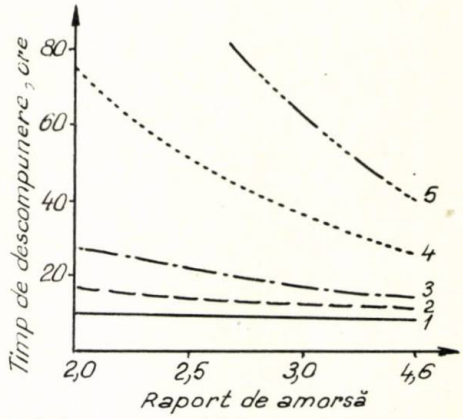


Fig. 3. Influenţa raportului de amorsă asupra duratei de descompunere la diferite concentraţii de Na_2O_k:
Concentraţie Na_2O_k, g/l; *1* = 130; *2* = 140; *3* = 150; *4* = 160; *5* = 170.
Cond. comune: ti = 48°C; tf = 44°C; $\alpha_{ki} = 1,7$; η Al_2O_3 = 50%.

Tabela 3

VARIAȚIA GRANULAȚIEI HIDRATULUI OBȚINUT DUPĂ 48 DE ORE ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA SOLUȚIEI DE ALUMINAT ȘI A RAPORTULUI DE AMORSĂ

Concentrație Na_2O_k g/l	Specificare	Analiza granulometrică, %					
		+ 100 μ	−100 + 63 μ	−63 + 50 μ	−50 + 20 μ	−20 + 10 μ	−10 μ
140	Amorsă	2,0	17,4	23,3	47,8	6,5	3,0
	Hidrat după 48 ore la r.a. = 2,0	1,0	13,4	28,2	47,8	6,5	3,1
	Hidrat după 48 ore la r.a. = 2,5	1,1	19,7	23,4	46,0	6,8	3,0
	Hidrat după 48 ore la r.a. = 3,0	1,7	19,4	27,0	44,1	5,5	2,3
	Hidrat după 48 ore la r.a. = 3,5	1,3	22,4	22,0	46,2	5,7	2,4
150	Amorsă	2,5	26,4	28,5	44,2	2,3	1,1
	Hidrat după 48 ore la r.a. = 2,0	1,8	20,2	26,6	42,2	6,5	2,7
	Hidrat după 48 ore la r.a. = 2,5	1,6	19,9	27,4	43,5	4,8	2,8
	Hidrat după 48 ore la r.a. = 3,0	1,8	19,2	27,5	44,4	4,7	2,4
	Hidrat după 48 ore la r.a. = 3,5	2,0	21,6	29,8	39,0	4,9	2,7
160	Amorsă	0,4	11,4	31,5	48,6	6,0	2,1
	Hidrat după 48 ore la r.a. = 2,0	0,5	13,7	30,7	44,8	9,5	0,8
	Hidrat după 48 ore la r.a. = 2,5	0,5	16,2	24,9	48,9	8,5	1,0
	Hidrat după 48 ore la r.a. = 3,0	0,4	14,2	30,6	43,5	10,2	1,2
	Hidrat după 48 ore la r.a. = 3,5	0,4	17,2	29,5	42,9	7,9	2,1
170	Amorsă	0,4	13,8	34,5	42,8	5,8	2,7
	Hidrat după 48 ore la r.a. = 2,0	0,4	15,4	33,6	44,2	3,4	3,0
	Hidrat după 48 ore la r.a. = 2,5	0,4	11,2	34,1	45,4	6,3	2,6
	Hidrat după 48 ore la r.a. = 3,0	0,4	12,5	34,5	43,6	6,5	2,5
	Hidrat după 48 ore la r.a. = 3,5	0,5	11,8	34,5	44,3	5,9	3,0

Tabela 4

VARIAȚIA PRINCIPALILOR INDICI AI DESCOMPUNERII CA URMARE A MODIFICĂRII RAPORTULUI DE AMORSĂ ȘI A CONCENTRAȚIEI SOLUȚIEI DE ALUMINAT

Na_2O_k g/l	r.a.	Variația volumului de soluție de aluminat în raport cu 140 g Na_2O_k/l	m^3 pulpă/m^3 sol.	Volum pulpă corespunzînd soluției de aluminat	Timp de descompunere, h	αk final	Randament de descompunere, %	Productiv. kg Al_2O_3/m^3 decontat, zi
130	2	1,078	1,210	1,302	45,3	3,95	57,0	21,0
	2,5		1,271	1,371	42,2	3,90	56,5	21,2
	3		1,321	1,423	41,6	4,00	57,5	21,05
	3,5		1,360	1,466	40,3	4,05	57,6	21,2
140	2	1,00	1,232	1,232	48,0	3,79	55,2	20,2
	2,5		1,290	1,290	45,7	3,78	55,1	20,2
	3		1,321	1,321	44,8	3,81	55,4	20,1
	3,5		1,401	1,401	42,1	3,84	55,8	20,4
150	2	0,934	1,250	1,169	50,6	3,56	52,3	19,22
	2,5		1,312	1,225	48,2	3,66	53,6	19,70
	3		1,375	1,282	46,1	3,76	54,8	20,10
	3,5		1,461	1,366	43,2	3,78	55,0	20,15
160	3	0,875	1,400	1,227	48,1	3,50	51,5	19,00
	3,5		1,465	1,281	46,10	3,62	53,2	19,60
170	3	0,823	1,420	1,170	50,6	3,20	47,0	17,20
	3,5		1,490	1,230	48,1	3,44	50,7	18,60

Calculele s-au efectuat pornind de la următoarele considerente:

— modulul caustic inițial al soluției de aluminat se menține constant, $\alpha_{k_i} = 1,7$;

— la același modul caustic final, timpul de descompunere în instalația industrială este cu 50% mai mare decît în laborator;

— s-a luat ca bază un timp de descompunere de 72 ore, la concentrația de 140 g Na_2O_k/l și r.a. = 2. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelele 4, 5 și 6 și în figurile 5 și 6.

În domeniul de concentrație 130—150 g Na_2O_k /l, productivitatea instalației de descompunere se menține constantă la variația raportului de amorsă în limitele

Tabela 5

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI SOLUȚIEI DE ALUMINAT ASUPRA PRINCIPALILOR INDICI AI PROCESULUI BAYER

Faza din procesul Bayer	Indicele	Na_2O_k 130 g/l r.a. = 2	Na_2O_k 140 g/l r.a. = 2	Na_2O_k 150 g/l r.a. = 2,5	Na_2O_k 150 g/l r.a. = 3	Na_2O_k 160 g/l r.a. = 3,5	Na_2O_k 170 g/l r.a. = 3,5
Descompunere	αk final	3,95	3,79	3,66	3,76	3,62	3,44
	Randament de descompunere, %	57,0	55,2	53,6	54,8	53,2	50,7
	Productivitate, kg Al_2O_3/m^3dec, zi	21,0	20,2	19,7	20,1	19,1	18,6
Evaporare	Apă evaporată m^3/t alumină	7,47	6,70	5,84	5,77	5,20	4,71
	Consum de abur, t/t alumină	3,74	3,35	2,92	2,88	2,60	2,35
Leșiere	Dozarea soluției, m^3/t bauxită	3,34	3,44	3,52	3,47	3,57	3,74
	eficacitatea recirc. kg. Al_2O_3/kg. Na_2O_k	0,551	0,535	0,520	0,531	0,515	0,490
	Variația timpului de leșiere în raport cu 140 g Na_2O_k/l	1,03	1,00	0,98	0,995	0,965	0,925
Îngroșarea și spălarea șlamului roșu	Variația debitului de pulpă în raport cu 140 g Na_2O_k/l	1,080	1,000	0,934		0,875	0,823
	Pierderi mecanice la Na_2O_k	2,1	3,4	6,45		12,2	18,1
	4 spălări, kg/t alumină Al_2O_3	1,72	2,80	5,30		10,0	14,9
	Nr. de spălări pentru pierdere mecanică 5 kg Na_2O/t Al_2O_3	4	4	5		6	7

Tabela 6

VARIAȚIA PREȚULUI DE COST AL ALUMINEI CALCINATE ÎN RAPORT CU CONCENTRAȚIA DE 140 g Na_2O_k/l
(spălarea șlamului roșu în 4 trepte)

Factor de influență	Variația prețului de cost al aluminei, lei/t.					
	Na_2O_k 130 g/l r.a. = 2	Na_2O_k 140 g/l r.a. = 2	Na_2O_k 150 g/l r.a. = 2,5	Na_2O_k 150 g/l r.a. = 3	Na_2O_k 160 g/l r.a. = 3,5	Na_2O_k 170 g/l r.a. = 3,5
Abur de joasă presiune, lei	+20	0	—22	—24	—38	—51
Pierderi mecanice (Na_2O_k, Al_2O_3), lei	—4,1	0	+9,80		+27,8	+46,6
Cheltuieli suplimentare pentru filtrarea amorsei, lei	0	0	+10	+20	+30	+30
TOTAL	+15,9	0	—2,2	+5,8	+19,8	+25,6

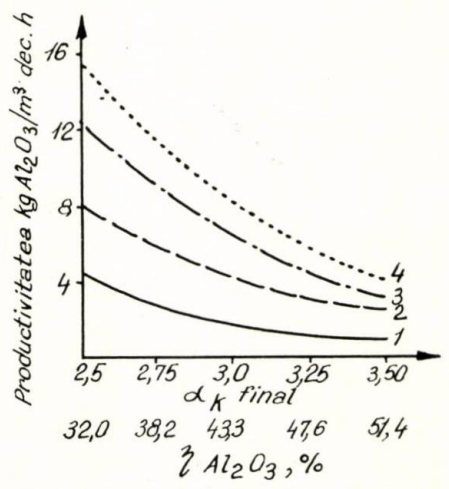


Fig. 4. Variația productivității decompozoarelor, kg Al_2O_3/m^3 dec. h. în funcție de modulul caustic final al soluției:

Concentrația Na_2O_k, g/l; *1* = 170; *2* = 160; *3* = 150; *4* = 130.

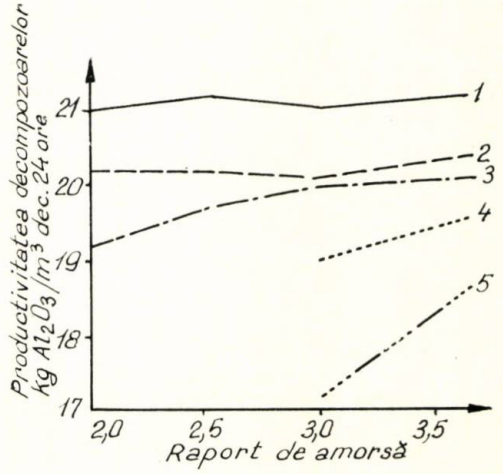


Fig. 5. Variația productivității decompozoarelor în funcție de raportul de amorsă la concentrația:

Na_2O_k, g/l; *1* = 130; *2* = 140; *3* = 150; *4* = 160; *5* = 170.

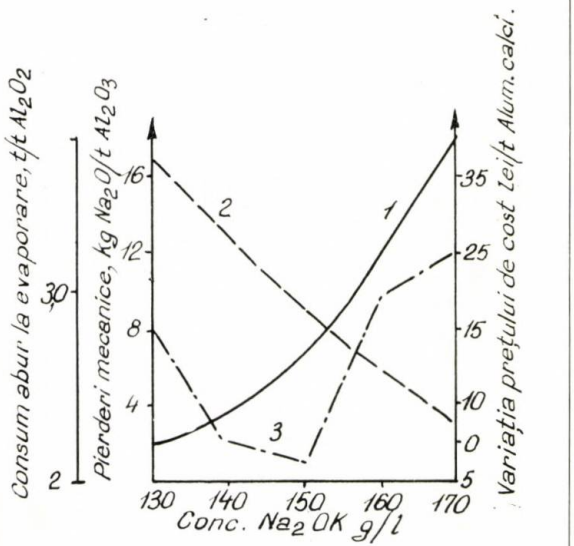


Fig. 6. Influența concentrației de Na_2O_k a soluției de aluminat asupra unor indici ai procesului Bayer:
1 — pierderea mecanică de Na_2O_K la spălarea slamului roșu, kg Na_2O/tAl_2O_3; *2* — consum de abur la evaporare, t/t Al_2O_3; *3* — variația prețului de cost al aluminei calcinate, lei/t Al_2O_3.

studiate. La concentrații de peste 150 Na_2O_k/l productivitatea scade.

Faza de concentrare a soluțiilor este influențată pozitiv de creșterea concentrației în Na_2O_k. Cantitatea de apă ce trebuie evaporată scade de la 7,47 la 4,71 m^3/t alumină, la mărirea concentrației de la 130 la 170 g Na_2O_k/l, ceea ce corespunde unei reduceri a consumului de abur de joasă presiune de la 3,74 la 2,35 t/t alumină.

În ceea ce privește leșierea, ca urmare a modulului caustic diferit al soluției concentrate, eficacitatea recirculării se reduce la mărirea concentrației de aluminat, dozarea soluției (m^3 soluție/t bauxită) crește și, în consecință, scade timpul de leșiere. Această scădere, reprezentînd 3 min la 150 g, Na_2O_k/l și 11 min la 170 g Na_2O_k/l, nu duce la modificări esențiale ale extracției de Al_2O_3 la leșiere. Consumul de abur de înaltă presiune este susceptibil de o ușoară creștere în cazul dozării soluțiilor cu modul caustic mai mic, provenite de la evaporarea soluțiilor cu conținut de Na_2O_k mai ridicat.

Debitul de pulpă diluată în alimentarea îngroșătoarelor de șlam roșu se reduce cu circa 7% la 150 g Na_2O_k/l și cu 17,7% la 170 g Na_2O_k/l, ceea ce influențează pozitiv decantarea.

Prin aceasta și prin creșterea adaosului de floculant se poate compensa efectul măririi viscozității soluției datorită creșterii concentrației.

Pierderea mecanică de Na_2O și Al_2O_3, la spălarea șlamului roșu în patru trepte, crește la mărirea concentrației soluției de aluminat, atingînd valori de circa 5 ori mai mari comparativ cu 140 g Na_2O_k/l, în cazul concentrației de 170 g Na_2O_k/l.

Pentru a se realiza aceleași pierderi mecanice ca în cazul concentrației de 140 g Na_2O_k/l, numărul de spălări trebuie să se mărească cu o treaptă pentru fiecare 10 g Na_2O_k/l creștere a concentrației soluției de aluminat.

Ținînd seamă de economia de consum de căldură la evaporare și de cheltuielile suplimentare generate de pierderile mecanice de Al_2O_3 și Na_2O și de filtrarea amorsei, rezultă că, în domeniul studiat, prețul de cost cel mai scăzut se obține la un conținut de 150 g Na_2O_k/l în soluția de aluminat și raport de amorsă 2,5.

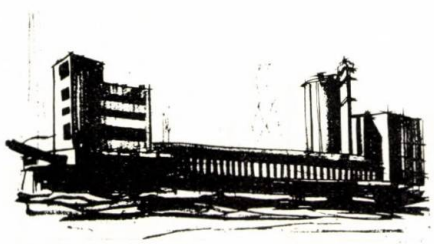
Rezultatele obținute justifică economic creșterea concentrației soluției de aluminat de la 130—140 g Na_2O_k/l la 150 g Na_2O_k/l, paralel cu creșterea raportului de amorsă la 2,5 și modificarea regimului termic la $ti = 48°C$ și $tf = 44°C$.

Este recomandabil, de asemenea, în condițiile măririi numărului de trepte de spălare a șlamului roșu și ale extinderii suprafeței de filtrare a hidratului de aluminiu, să se experimenteze creșterea în continuare a concentrației soluției pînă la 160—170 g Na_2O_k/l.

În acest caz, pentru îmbunătățirea cineticii reacției de descompunere se impune reducerea modulului caustic al soluției de aluminat la valoarea 1,5—1,6.

Bibliografie

1. Kuzneţov, S. I. În: Tvetnîe metallî 3, 1958, p. 61.
2. Sakamoto, K., În: Extractive metallurgy of Aluminium, 1, Alumina, New York, 1962, p. 175.
3. Sultabekov, E. R. și Ponomarev, V. D., În: Tvetnaia Metallurghia 3, 1969, p. 165.
4. Pingavölgyi, A. În: Kohaszati Lapok, 9, 1968, p. 377.
5. Scott, Y. În: Extractive metallurgy of Aluminium, 1, Alumina, New York, 1962, p. 203.
6. Kuzneţov, S. I. și Dereviankin, V. A. Chimia fizică a procesului, IX. Bayer Metallurghizdat, 1967.
7. * * * Les ingenieurs du groupe Pechiney L'aluminium, 1, Editions Eyrolles, 1964, p. 87.
8. Duţu, V. și Hosu, M. Raport asupra vizitei la uzina Gardanne, Franța, 1965.
9. Ştefănoiu, C. Raport asupra specializării la Uzina Dnepr. U.R.S.S., 1963.
10. Pinter, T. și Lengyel, L. În: Kohászati Lapok, 1, 1969, p. 42.
11. Serebrenikova și Kuzneţov, S. I. În: Ţvetnie metallî, 4, 1965, p. 52.
12. Savcenko, Steajkin. În: Ţvetnîe metallî, 8, 1966, p. 56.



T. D. Ionescu şi I. Gh. Constantinescu

OBŢINEREA UNUI ÎNGRĂŞĂMÎNT IONITIC AMONIACAL FOLOSIND CĂRBUNI FOSILI

Sortimentele actuale de îngrăşăminte, deşi se produc într-o gamă foarte variată, nu satisfac întrutotul cerinţele agrochimice şi, fiind destul de uşor levigate, se ajunge, inevitabil, la pierderi de substanţă activă.

În prezent se urmăreşte obţinerea unor sortimente de îngrăşăminte care să poată pune la dispoziţia plantelor substanţele nutritive cerute de specie şi soi, în cantitatea solicitată şi numai la momentul oportun. Printre îngrăşămintele care pot satisface acest deziderat sînt şi îngrăşămintele ionitice. Tehnologia de fabricaţie a acestor îngrăşăminte necesită, ca materii prime, substanţe ionitice naturale, care se găsesc în cantităţi industrializabile şi care au preţuri scăzute.

Ideea folosirii cărbunilor în forma brută pentru mărirea potenţialului agricol a apărut încă în anul 1772, cînd Lampadarius a cercetat acţiunea huilei şi a cenuşii asupra unor culturi şi a observat posibilitatea măririi recoltei pînă la 100%.

În perioada 1924—1926, Kissel, utilizînd pulbere de cărbune ca îngrăşământ, obţine recolte de cereale cu 24—50% mai mari. El a stabilit că, în anul administrării, creşterea puterii de germinaţie şi a impulsului de vegetaţie s-a datorat condiţiilor fizice create de cărbuni şi numai în anii următori au intervenit şi procesele de descompunere chimico-biologică, cînd o parte din substanţa organică a trecut în formă solubilă.

În 1929, Henke experimentează pe grîu efectul adaosurilor de cărbune brun în amestec cu alte substanţe nutritive şi obţine rezultate favorabile.

În ţara noastră, Blum efectuează încercări cu cărbuni bruni amorfi de la Pralea şi Ilieni, prin aplicarea materialului măcinat şi neprelucrat culturilor.

Ulterior, cercetările au continuat şi s-au extins, dar utilizarea cărbunilor în formă brută ca îngrăşământ nu a luat extindere. Aceasta s-a datorat, în primul rînd, faptului că pentru dozele corespunzătoare de elemente nutritive necesare culturilor trebuia să se introducă în sol o cantitate prea mare de inert. Totuşi, datorită calităţilor cărbunilor fosili cu grad mic de inhuminizare de a avea un conţinut ridicat de acizi humici, acizi care înlesnesc pătrunderea elementelor nutritive greu solubile, stimulînd creşterea sistemului radicular şi acţionînd ca oxidant în procesul de respiraţie, s-a trecut la studierea posibilităţilor de prelucrare a acestora în vederea obţinerii unor noi îngrăşăminte. Studiile efectuate au reliefat că turba, cărbunele brun şi lignitul sînt materialele cele mai adecuate.

S-au utilizat fie extrase de substanţă humică din cărbuni, fie amestecuri de cărbuni cu diferite substanţe nutritive.

Rezultatele cele mai bune le-a obţinut Kissel, care a preparat un îngrăşământ humic concentrat din cărbuni bruni, prin extracţii alcaline. Solubilitatea acestuia în apă era foarte mare (93%).

De asemenea, Lieske şi Winzer fac încercări şi obţin sporuri însemnate de recoltă cu preparate pe bază de cărbuni bruni bruţi, saturaţi cu amoniac.

Blum şi colaboratorii au efectuat experimentări în teren cu îngrăşăminte amoniacale pe bază de cărbune şi au obţinut rezultate promiţătoare, concretizate prin sporuri de recoltă, în cultura mazării şi a păioaselor.

Cele mai noi tehnologii de fabricare a îngrăşămintelor, folosind ca materie primă cărbunele, se bazează pe faptul că acesta poate reacţiona în prezenţa aerului cu amoniacul în condiţii convenabile, furnizînd produse care combină calităţile humusului şi ale îngrăşămintelor chimice cu azot. Metoda este totuşi costisitoare datorită timpului prelungit necesar reacţiei.

În cercetările efectuate autorii au urmărit obţinerea unui îngrăşământ amoniacal, bazîndu-se pe proprietăţile ionitice ale unor tipuri de cărbuni folosiţi ca suport.

Determinări experimentale

În experimentările efectuate s-au folosit ligniţi şi turbă de diferite proveniente.

Caracteristicile diferitelor tipuri de cărbune cu care s-a lucrat sînt redate în tabela 1.

În privinţa compoziţiei cenuşii, aceasta conţine unele elemente nutritive (P_2O_5, K_2O, CaO) deosebit de valoroase pentru nutriţia plantelor.

Determinarea capacităţii de schimb la cărbunii bruţi indică valori scăzute pentru toate tipurile (tabela 2).

S-a studiat posibilitatea măririi capacităţii de schimb a acestor cărbuni. Efectuîndu-se un tratament cu acid clorhidric de concentraţie 1N asupra unor probe de lignit de Căpeni, s-a constatat că capacitatea de schimb se măreşte substanţial (de la 52 la 155 mval/100 g). Tratamentul s-a realizat în condiţii normale de temperatură şi presiune. Cărbunele utilizat a avut granulaţia de 1—2 mm.

Tabela 1

Tipul cărbunilor	Umiditate, %	Cenuşă %	C, %	H_2, %	O_2, %	*p*H —	N_2, %	Acizi humici %	Acid hidrolitic, %	Aczi de schimb
Lignit de Schitu-Goleşti	13,38	19,39	62,10	5,5	26,6	6	0,33	7	8,2	7,89
Lignit de Căpeni	22,70	19,30	61	5,7	29,1	6,5	0,34	1,3	10,3	8,9
Lignit de Şorecani	6,83	24,20	64	5,3	26	3,9	0,95	2	5,6	3,5
Turbă de Vatra Dornei*	10,65	3	54	5,5	33	6,8	0,73	17,5	17	8,9

* Analiza a fost efectuată pe probe după 8 luni de la extragere.

Tabela 2

Tipul cărbunelui	Capacitatea de schimb, mval/100 g
Lignit de Schitu-Goleşti	49
Lignit de Căpeni	52
Lignit de Şorecani	50
Turbă de Vatra Dornei	69

Capacitatea de schimb creşte pe măsura creşterii raportului reactiv-cărbune, la un raport de circa 300 cm^3, HCl 1N/100 g cărbune, fiind maximă (170 mval/100 g cărbune) (fig. 1).

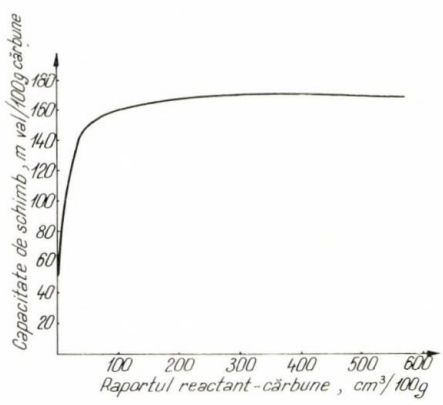


Fig. 1. Influenţa tratamentului cu HCl, asupra capacităţii de schimb la lignitul de Căpeni.

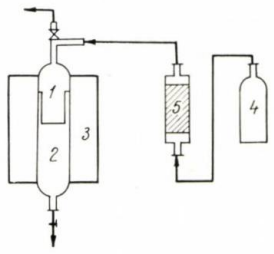


Fig. 2. Instalaţie pentru studiul adsorbţiei NH_3 pe cărbuni.

Studiul adsorbţiei amoniacului pe cărbuni fosili

Experimentările s-au realizat după metoda Gregg, într-o aparatură gravimetrică (fig. 2).

Probele de cărbune sînt introduse într-o nacelă *1* de sticlă, prinsă mobil în coloana de adsorbţie *2*, care este pusă în legătură cu o instalaţie de vid şi cu sursa de amoniac *4*. Întregul sistem este termostatat *3*. Introducerea amoniacului în sistem se efectuează după o purificare şi uscare prealabilă *5*.

Lucrîndu-se cu diferite sorturi de cărbuni şi amoniac gazos 50%, saturarea s-a realizat după circa 5—6 ore (fig. 3).

La determinarea azotului total din cărbune la saturaţie, s-a constatat, în special în cazul turbei, o creştere accentuată a conţinutului în azot.

Studiind şi desorbţia amoniacului din cărbune, s-a constatat că după trei ore s-a desorbit o mare parte din cantitatea de amoniac, stabilindu-se un echilibru care nici sub influenţa factorilor externi (temperatură, presiune) nu mai poate fi deplasat (tabela 3).

Aceasta a indicat faptul că reţinerea amoniacului pe cărbune s-a făcut nu numai printr-un proces de adsorbţie fizică, ci şi printr-un proces de schimb ionic. Amoniacul presupus a fi reţinut prin schimb ionic, a fost pus în evidenţă prin tratarea cărbunilor cu o soluţie de clorură de calciu 1%, fiind pus în libertate.

Cu toate că cărbunii fosili au reliefat calităţi deosebite de adsorbant, datorită desorbţiei care decurge rapid, la echilibru rămînînd o cantitate mică de amoniac reţinută, procesul de adsorbţie nu poate fi utilizat pentru prepararea îngrăşămintelor ionitice pe bază de cărbune.

Tabela 3

Tipul cărbunilor	Azot iniţial, %	Azot total la saturaţie, %	Azot la echilibru, %
Lignit de Schitu-Goleşti	0,58	37	2,7
Lignit de Căpeni	0,34	35	2,3
Lignit de Şorecani	0,66	31	1,6
Turbă de Vatra Dornei	0,75	51	3,1

Studiul schimbului ionic pe cărbuni fosili

Studiul reacţiilor de schimb ionic pe cărbune a fost efectuat în cadrul unui proces dinamic. Parametrii urmăriţi au fost: granulometria cărbunelui, viteza de percolare a soluţiei, concentraţia şi natura ionilor de schimb, *p*H-ul mediului de reacţie.

Influenţa granulometriei cărbunilor

Pentru studiul influenţei granulometriei cărbunilor, în procesul de reţinere a ionilor de amoniu prin schimb ionic, s-a lucrat cu soluţii de sulfat de amoniu 200 g/l şi ligniţi de Căpeni. Determinările experimentale au stabilit că granulometria optimă este de 1—5 mm (fig. 4). Cu toate că o granulometrie mai mică de 1 mm permite reţinerea unei cantităţi mai mari de amoniu, acesta nu poate fi folosit din cauza fenomenelor de colmatare care apar la procesele de schimb ionic în reactoare, cînd se lucrează cu ionit de granulaţie prea mică. De asemenea şi în procesul distribuirii pe sol a îngrăşămintelor cu granulaţii mai mici de 1 mm încep să apară fenomene nedorite, ca pierderi, datorită antrenării particulelor foarte fine de către curenţii de aer, tasării şi aglomerării îngrăşămîntului etc.

Influenţa vitezei volumetrice de percolare a soluţiilor

S-a studiat modul cum influenţează viteza volumetrică de percolare a soluţiilor conţinînd ioni nutritivi asupra procesului de schimb ionic pe cărbuni fosili activaţi.

Stabilirea vitezei volumetrice optime permite aprecierea duratei ciclului de încărcare a cărbunilor cu ioni nutritivi în condiţiile reţinerii unei cantităţi cît mai mari, într-un timp cît mai scurt.

Pentru lignitul de Căpeni (fig. 5), viteza volumetrică optimă poate fi apreciată la 1 $\frac{cm^3}{cm^2 \cdot min}$.

Pentru turbă de Vatra Dornei (fig. 6), viteza volumetrică optimă poate fi apreciată la 2,5 $\frac{cm^3}{cm^2 \cdot min}$.

Influenţa concentraţiei ionilor de amoniu şi a ionilor însoţitori din soluţia percolantă

Determinările au fost efectuate folosind soluţii de sulfat de amoniu în concentraţie de 50; 150 şi 200 g/l şi clorură de amoniu în concentraţie de 41; 125 şi 160 g/l.

S-au utilizat lignit de Căpeni şi turbă de Vatra Dornei (fig. 7) şi s-a constatat că concentraţia ionilor de amoniu din soluţiile de sulfat de amoniu şi clorură de amoniu influenţează sensibil procesul de schimb ionic numai în cazul turbei, cînd cantitatea de ioni reţinută şi viteza procesului de schimb creşte apreciabil, o dată cu creşterea concentraţiei ionilor din soluţie. De asemenea, s-a constatat că natura anionilor care însoţesc ionii de amoniu nu influenţează sensibil procesul de schimb ionic pe cărbune.

Influenţa pH-ului. Acesta nu influenţează asupra capacităţii de schimb, ci se manifestă direct numai asupra vitezei de schimb ionic pe cărbune. Întrucît îngrăşămintele ionitice pe bază de cărbune, conform

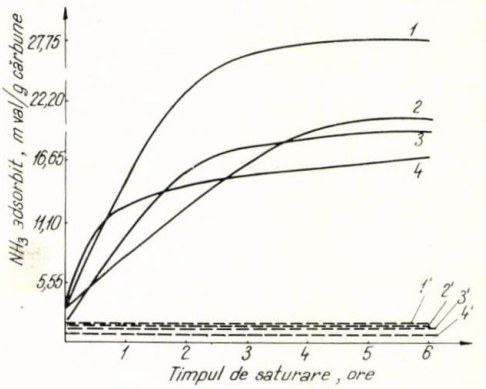


Fig. 3. Adsorbţia amoniacului pe diferite tipuri de cărbune:

1 — turbă de Vatra Dornei; *2* — lignit de Schitu Goleşti; *3* — lignit de Căpeni; *4* — lingit de Şorecani; 1, 2, 3, 4 — curbele de saturaţie; 1', 2', 3', 4' — conţinutul în NH_3 la echilibru.

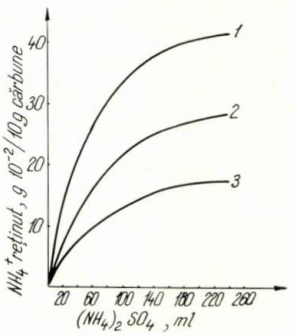


Fig. 4. Influenţa granulometriei în procesul de reţinere a ionilor de amoniu pe lignit de Căpeni:

1 — granulaţia 0,1—1 mm; *2* — granulaţia 1—5 mm; *3* — granulaţia 5—10 mm.

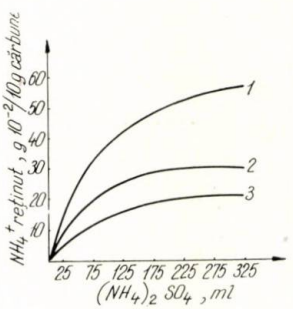


Fig. 5. Influenţa vitezei de percolare în procesul de reţinere a ionilor de amoniu pe lignit de Căpeni:

1 — $W = \frac{cm^3}{cm^2 \cdot min}$; *2* — $W = 2,5 \frac{cm^3}{cm^2 \cdot min}$;

3 — $W = 4 \frac{cm^3}{cm^2 \cdot min}$.

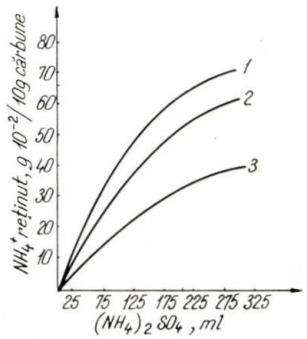


Fig. 6. Influența vitezei de percolare în procesul de reținere a ionilor de amoniu pe turbă:

$1 - W = 1 \frac{cm^3}{cm^2 \cdot min}$; $2 - W = 2,5 \frac{cm^3}{cm^2 \cdot min}$;

$3 - W = 4 \frac{cm^3}{cm^2 \cdot min}$.

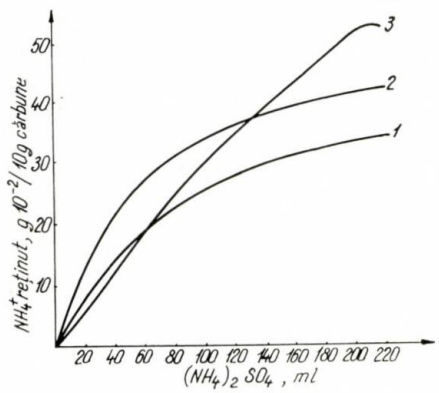


Fig. 7. Influența concentrației ionilor de amoniu din soluție de $SO_4(NH_4)_2$ asupra procesului de reținere a NH_4 pe turbă:

1 — concentrația de $SO_4(NH_4)_2$ — 50 g/l; *2* — concentrație de $SO_4(NH_4)_2$ — 150 g/l; *3* — concentrație de $SO_4(NH_4)_2$ — 200 g/l.

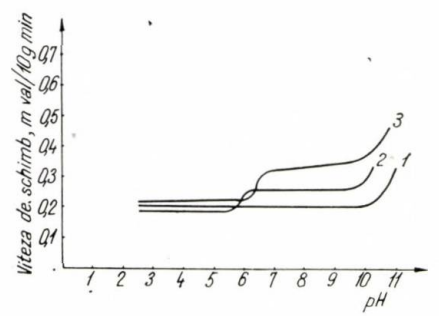


Fig. 8. Influența *p*H-ului în procesul de schimb ionic pe cărbune:

1 — turbă; *2* — lignit de Căpeni; *3* — lignit de Șorecani.

necesităților agrochimice, trebuie să aibă un *p*H neutru, limitele de 6—8 sînt acceptabile pentru viteze corespunzătoare de desfășurare a proceselor de schimb ionic (fig. 8).

Instalație pentru producerea îngrășămintelor ionitice pe bază de cărbune

Pe baza cercetărilor întreprinse, s-a preconizat și s-a realizat în laborator o instalație în care s-au preparat îngrășămintele carboionitice (fig. 9).

Materia primă este introdusă într-un concasor *1*, în care se realizează sfărîmarea bulgărilor. Materialul rezultat din concasor este introdus într-un aparat de cernut *2*. Fracțiunea de 1—5 mm este reținută și introdusă într-un reactor *3*, în care are loc activarea cărbunilor cu acid clorhidric, după care, în cadrul procesului de schimb ionic, are loc încărcarea cărbunilor cu elemente nutritive. După saturarea completă a cărbunilor cu ioni nutritivi, îngrășămîntul este introdus într-un uscător *4*, de unde se obține produsul finit sub formă de granule.

Compoziția îngrășămintelor

Analiza elementară efectuată asupra îngrășămintelor ionitice pe bază de cărbune este indicată în tabela 4.

Tabela 4

Tipul îngrășămîntului	C, %	H_2, %	O_2, %	N_2, %	P_2O_5, %	K, %
Îngrășămînt ionitic pe bază de lignit de Căpeni	59	5,7	19	13	0,9	0,6
Îngrășămînt ionitic pe bază de turbă de Vatra Dornei	53	5,5	23	16	0,8	0,7

Conținînd principalele elemente nutritive, îngrășămintele ionitice pe bază de cărbune pot asigura necesitățile nutritive ale culturilor cărora li se aplică. Avantajul pe care aceste îngrășăminte îl prezintă este conținutul ridicat în substanțe organice, care prin diverse transformări în condițiile din sol pot contribui în mod direct la procesul de nutriție a plantelor. Cu tot conținutul scăzut în azot, datorită faptului că acesta nu poate fi levigat și este pus la dispoziția plantelor printr-un proces complex de schimb ionic, valoarea nutritivă a îngrășămintelor amoniacale pe bază de cărbune este, și din acest punct de vedere, corespunzătoare.

Probe biologice

Pentru stabilirea eficienței biologice a îngrășămintelor ionitice pe bază de cărbune s-au efectuat experiențe de aplicare, studiindu-se, prin comparație cu îngrășămintele clasice, efectele produse din punct de vedere calitativ.

S-au folosit soluții nutritive Prianișnikov. Vasele în care s-au efectuat experiențele au avut o capacitate de 1,5 kg. Ca plantă a fost folosit porumbul din soiul

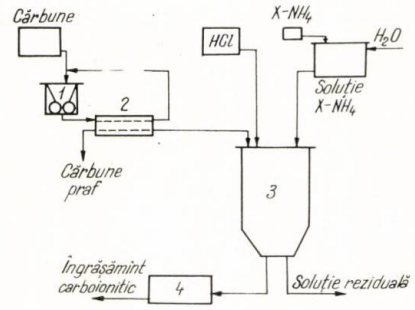


Fig. 9. Instalație pentru producerea îngrășămintelor ionitice pe bază de cărbune.

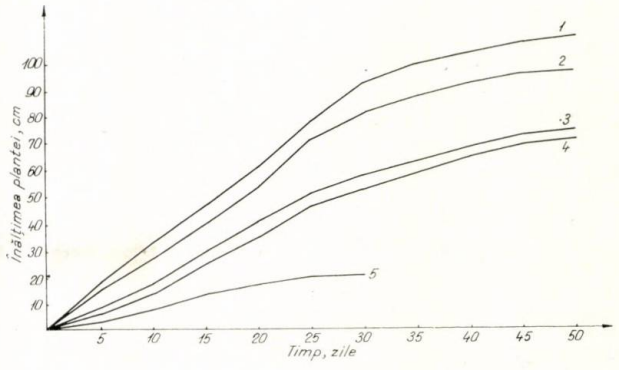


Fig. 10. Dezvoltarea plantelor tratate cu îngrășăminte ionitice pe bază de cărbune:

1 — cărbune 1 gr N_2; *2* — cărbune 0,5 gr. N_2: *3* — NO_3NH_4 1,5 gr; *4* — cărbune; *5* — probă-martor neîngrășată.

Minhibrid 511, iar ca mediu de cultură, nisipul de Văleni — levigat. Experiențele au fost efectuate în trei repetiții. Dozele de îngrășăminte administrate au fost în concordanță cu cele folosite uzual în agricultură.

Măsurătorile biometrice au fost efectuate la fiecare cinci zile (fig. 10).

S-a constatat că la doze mai mici decît cele folosite uzual (1 și 0,5 g NH_4^+ în îngrășământ carboionitic/vas, față de 1,5 g NH_4^+ în NO_3NH_4/vas) se obțin creșteri sensibile la plante. Rezultatele obținute au reliefat calitatea îngrășămintelor ionitice pe bază de cărbune și au permis extinderea cercetărilor pe teren pentru studierea aspectelor cantitative.

Concluzii

Studiile întreprinse au reliefat posibilitatea obținerii unui îngrășământ ionitic pe bază de cărbune, ale cărui calități să poată satisface unele cerințe agrochimice.

Procesul tehnologic nu necesită utilaje speciale și nici condiții de lucru deosebite.

Compoziția îngrășămintelor ionitice pe bază de cărbune indică valoarea nutritivă a acestora, prin prezența unei apreciabile cantități de substanță organică și a azotului, accesibile plantelor.

Neputînd elimina elementul nutritiv prin simplă levigare cu apă și numai în cadrul unui proces de schimb ionic, îngrășămintele ionitice pe bază de cărbune pot fi încadrate în categoria îngrășămintelor greu levigabile.

Utilizarea acestor îngrășăminte este indicată pentru culturile care se practică pe soluri nisipoase și irigate. De asemenea, utilizarea acestor îngrășăminte presupune existența unei surse de cărbuni cît mai apropiate de stația de preparare a îngrășămintelor și de zona unde acestea vor fi administrate.

Bibliografie

1. Blum, I. În: Braunkohlen, nr. 30, 1931.
2. Blum, I. Cărbuni fosili ca îngrășăminte agricole. Ed. Imprimeria națională — București, 1938.
3. Davidescu, D. Agrochimia, Ed. Agrosilvică, București, 1964.
4. Fischer, Fr. și Bahr, Th. În: Braunkohlen, nr. 15, 1934.
5. Henke, I. În: Braunkohlen, nr. 34, 1935.
6. Ionescu, T. Schimbători de ioni. Ed. tehnică, București, 1964.
7. Ionescu, T., Constantinescu, I. În: Buletinul I.P.B., nr. 2, 1969.
8. Kissel, A. D. În: Transaction of the Fuel Conf. London, I, 1928.
9. Kubarenko, A. T., „Kimia pererabotko Topliv" -Gosthimizdat, Moscova, 1965.
10. Lieske, I. și Winzer, G. În: Braunkohlen nr. 16, 1935.
11. Litynski, T. În: Prezmyol chem., nr. 8, 1952.
12. Migra, C. În: Agrochimico, nr. 9, 1965.
13. Mukherjee, P. și Bonerjee, S. În: Indian Technology Journal, nr. 4, 1966.
14. Pozin, M. E. Novîe metodî polucenie mineralnîe udobrenie, Gosthimizdat, Leningrad, 1966.
15. * * * În: Revue des produit chimiques, nr. 10, 1965.
16. Vauk, L. Denkschriften der Akademie der Wissenschaften in Wien. Math. nath. Klasse, nr. 3, 1931.

✧ ✧ ✧ SCURTE COMUNICĂRI ✧ ✧ ✧

G h. S z é k e l y: **Formularea cinetică a mecanismului reacţiilor de sulfatare a alcoolilor graşi**

Studiul cineticii şi mecanismului reacţiilor de sulfatare [2, 3] cu acid sulfuric monohidrat au dovedit că aceste reacţii sînt bimoleculare, după un mecanism similar cu esterificarea alcoolilor cu acizi carboxilici în cataliză acidă, neavînd loc ruperea legăturii oxigen-alchil, din molecula alcoolului iniţial.

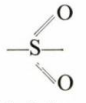
S-a stabilit, în mod experimental, ecuaţia vitezei de reacţie:

$$\frac{d\,[ROSO_3H]}{dt} = k\,[ROH]\,[H_2SO_4]\,[a_{H^+}]$$

unde s-a notat cu $[a_{H^+}]$ activitatea ionilor de hidrogen.

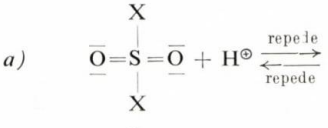
Totuşi, mai recent, L o n g şi P a u l [4] au ajuns la concluzia că, în condiţii puţin diferite, treapta de reacţie determinantă (cea mai înceată) ar putea fi şi monomoleculară. Viteza reacţiei de sulfatare a alcoolilor primari este de zece ori mai mare decît a alcoolilor secundari.

Făcînd analogia cu o esterificare organică clasică, cu mecanism de reacţie nucleofil, la dublă legătură polară, în cazul sulfatării alcoolilor graşi gruparea carbonil (din derivatul carboxilic) se înlocuieşte cu „gruparea heteroanalogă cu carbonilul", sulfonilică:

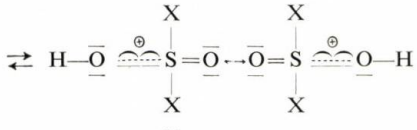


[1].

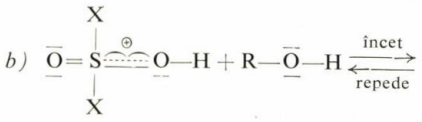
La toate esterificările studiate din punct de vedere cinetic s-a stabilit un mecanism bimolecular, în general, în cataliză cu protoni, viteza de reacţie fiind determinată de treapta reacţiei *b*), care este cea mai înceată. Acest mecanism, aplicat în cazul particular de sulfatare cu acid sulfuric monohidrat, poate fi formulat în felul următor:

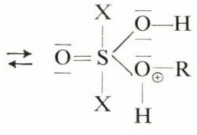


I



II



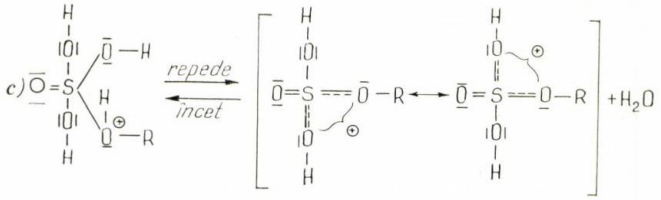


III

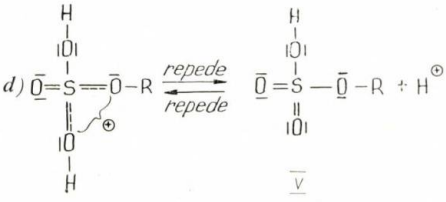
La treapta *a)* formularea compusului de jos comportă patru forme echivalente, din care, pentru simplificare, au fost notate două, celelalte două grupări — OH capabile să poarte sarcina pozitivă, provenite din acidul sulfuric iniţial, au fost notate cu — X (în treapta *a* şi *b*).

Deci în formulările de la *a)* şi *b)*:

— X este egal cu — OH şi R este egal cu alchil — C_{10} . . . — C_{18}.



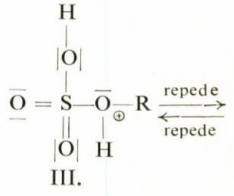
IV



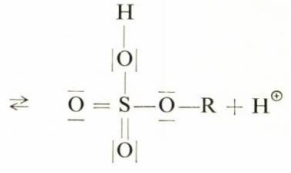
V

Pentru cazul particular cînd la treapta *a)* formularea compusului II reprezintă: X— X— egal cu $\overline{O}$ =, sîntem în domeniul reacţiilor de sulfatare cu SO_3 gazos.

Treptele *a)* şi *b)* rămîn în această ipoteză invariabile faţă de cele de mai sus, treapta *c)*, nereprezentînd un echilibru deplasat spre dreapta cu eliminarea unei molecule de apă, nu mai are sens fizic, iar treapta *d)* este o simplă eliminare de proton, care se formulează astfel:



III.



V

Analizînd echilibrele formulate în cele 4 trepte ale reacţiei anterioare, rezultă că numai treapta *b)* se deplasează încet spre dreapta, deci ea este aceea care determină viteza şi mecanismul nucleofil bimolecular al reacţiei, ceea ce a constituit tocmai ipoteza cinetică experimentală de bază şi a pledat în favoarea mecanismului propus.

Acest mecanism de reacţie, corect din punct de vedere teoretic, n-a fost infirmat de determinările experimentale, publicate în literatură pînă în prezent.

1. B e c k e r, H. Einführung in die Elektronentheorie organische-chemischer Reaktionen, 1964, 2 Aufl. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, p. 217, 229.
2. G i l b e r t, E. Everett, Sulfonation and related reactions. Interscience Publishers John Willey & Sons, New York, 1965, p. 345—348.
3. D e n o, N. C. şi N e w m a n n, M. I. În: J. Am. Chem. Soc. **72**, 1950, p. 3 852.
4. L o n g, F. A. şi P a u l, M. A. În: Chem. Rev. **57**, 1957, p. 935.

C. Firoiu şi D. Constantinescu

DESPRE TEORIA ŞI CONSTRUCŢIA PILELOR DE COMBUSTIE. I

Despre pilele de combustie s-a vorbit pentru prima dată la începutul secolului trecut, în perioada de creare a elementelor galvanice. Astfel, Davy, în 1801 [1], a propus o pilă cu electrozi din cărbune şi ca electrolit o soluţie de acid azotic, avînd electrozii separaţi printr-o membrană semipermeabilă. Acest dispozitiv era, de fapt, o pilă de concentraţie, în care nu avea loc nici un consum de combustibil.

În 1839, Grove [2] descrie o experienţă în care acul galvanometrului „deviază continuu", cînd galvanometrul este conectat la doi electrozi de platină suspendaţi în soluţie de acid sulfuric de aceeaşi concentraţie, unul dintre electrozi găsindu-se în atmosferă de hidrogen, iar celălalt în atmosferă de oxigen. Bunsen înlocuieşte, în 1841, electrozii de platină cu electrozi din cărbune, fără a realiza prin aceasta un progres evident.

În 1876, la Paris apare primul patent asupra pilelor de combustie aparţinînd lui Iablocikov. Pila se compunea dintr-un electrod de cărbune (polul negativ) şi unul de platină (polul pozitiv), iar electrolitul din silitră topită. Nici lucrările lui Mond şi Langer (1889) nu pot salva pila Grove de la uitarea care începuse să se aştearnă peste ea, aceasta, mai ales, datorită costului ridicat al platinei.

Cunoscînd realizările predecesorilor săi, precum şi teoria şi funcţionarea maşinilor cu abur şi a motoarelor cu ardere internă, Oswald [3] susţine teoria în faţa Societăţii de electrochimie, că principala sarcină ce le revine cercetătorilor este înlocuirea maşinilor termodinamice cu cele „chimicodinamice". El demonstrează cît de neeconomicoasă este maşina cu abur producătoare de energie electrică; 1 kg de cărbune poate dezvolta 2 kWh cu ajutorul maşinii cu abur, în timp ce prin ardere electrochimică se pot furniza 10 kWh.

Cu un an înaintea apariţiei articolului lui Oswald, Nernst calculase mărimea tensiunii electromotoare (T.E.M.) şi cantitatea de electricitate ce se obţine în procesul reversibil de oxidare a cărbunelui. El găseşte că T.E.M. a unei astfel de pile este de 1,02 V, iar randamentul de transformare a energiei chimice în energie electrică este de 99,75%.

O dată cu publicarea lucrărilor lui Nernst şi Oswald se încheie prima etapă din istoria pilelor de combustie, care are meritul că a clarificat noţiunea de pilă de combustie şi a rezolvat problemele din punct de vedere termodinamic.

Pentru cercetările ulterioare trebuiau învinse dificultăţile de ordin catalitic şi constructiv, care, aşa cum rezultă din literatura de specialitate, au necesitat o mare perioadă de timp. Rezultatele puţin spectaculoase obţinute în această direcţie în următorii 40 de ani sînt determinate de progresele lente realizate în domeniile cineticii electrochimice şi catalizei chimice.

Viteza mică a procesului de ardere electrochimică, a exclus posibilitatea folosirii directe a combustibilului obişnuit la temperatura camerei. Numai la temperaturi ridicate de 700—1000°C, prin folosirea topiturilor în calitate de electrolit, s-au putut obţine intensităţi de curent utilizabile. Astfel, în 1921, Baur a elaborat o pilă de temperatură înaltă (1000°C), folosind cărbunele în calitate de anod, oxidul de fier în calitate de catod şi carbonaţi alcalini topiţi ca electrolit. Totuşi, corodarea accentuată a electrozilor şi a altor părţi componente a frînat cercetările în această direcţie, atenţia fiind îndreptată asupra pilelor cu electrolit solid. Dar şi aceste pile aveau caracteristici electrice foarte slabe datorită rezistenţei electrice mari a electrolitului.

În ceea ce priveşte începutul pilelor cu combustibil lichid, el se datoreşte lui Justi, care a căutat să obţină pentru prima dată hidrogenul necesar combustiei prin deshidratarea catalitică a alcoolului etilic.

Descoperirile făcute în domeniul cineticii electrochimice şi al catalizei au dus, în perioada de după cel de-al doilea război mondial, la importante realizări, reuşindu-se să se construiască pile cu aplicaţii practice. Astfel, Bacon şi Frost din Anglia anunţau, în august 1959, că au construit şi experimentat o baterie cu pile de combustie de 6 kW, care ar putea acţiona un cărucior pentru bagaje, un fierăstrău circular şi un aparat de sudură. Aproape simultan, în Statele Unite, în octombrie 1959, Ihrig a făcut demonstraţii practice cu un tractor pus în mişcare de o baterie de pile de combustie de 20 C.P. Cele două realizări au demonstrat că pilele de combustie nu vor mai fi mult timp simple curiozităţi de laborator, ci ele vor putea deveni convertitoare utile de energie, practice şi controlabile.

Pînă în 1959 erau relativ puţine laboratoare care făceau pionieratul în tehnologia pilelor de combustie. După această dată, numărul lor a crescut considerabil, astfel că, în prezent, în lume există sute de laboratoare aparţinînd uzinelor, ministerelor şi academiilor care fac cercetări fundamentale şi aplicative.

Definiția pilelor de combustie

Pînă în prezent nu se cunoaște o definiție a pilelor de combustie care să fie unanim admisă de către specialiști. Acest lucru este într-o mare măsură explicabil, dacă se ține seamă că pînă nu de mult însăși ideea de pilă de combustie nu era suficient de clară. În cele ce urmează sînt menționate cîteva definiții apărute în lucrări mai recente. Astfel, F e d o t i e v consideră pilele de combustie ca o variantă a pilelor ca depolarizant gazos. Această definiție, însă, pierde din vedere elementul esențial care caracterizează aceste pile, și anume combustibilul.

B a g o ț k i [4] consideră pila de combustie ca un element galvanic în care drept material activ pentru electrodul negativ se folosește fie un combustibil natural, fie o altă substanță obținută ușor din combustibilul natural. Această definiție lasă la latitudinea cititorului explicarea modului în care are loc arderea combustibilului — direct sau cu ajutorul altor substanțe introduse pentru a mări viteza de reacție.

Definiția dată de L i e b h a f s k y și D o u g l a s [5] pare a fi cea mai cuprinzătoare. După acești cercetători, pilele de combustie sînt niște dispozitive electrochimice în care energia chimică a unui combustibil obișnuit este transformată direct și util în energie electrică, sub formă de curent continuu de joasă tensiune.

Sînt denumite dispozitive electrochimice pentru a le deosebi de pilele obișnuite și de acumulatoarele electrice, care obligatoriu înmagazinează energia chimică în vederea transformării ei ulterioare în energie electrică. Afară de aceasta, pilele de combustie produc electricitate atîta timp cît sînt alimentate cu combustibilul respectiv la anod și cu oxigen sau aer la catod.

Se precizează în definiție că este vorba de combustibili obișnuiți, pentru a se scoate din competiție substanțele mai scumpe. Pentru scopurile actuale, în categoria combustibililor obișnuiți intră: combustibilii fosili, hidrocarburile gazoase naturale sau substanțele care derivă ușor din acestea, hidrogenul, dacă nu este așa de pur încît să greveze prețul de cost, monooxidul de carbon cu conținut de hidrogen obținut din cărbune ca gaz de apă sau numai monooxidul de carbon rezultat în reacția dintre cărbune și bioxid de carbon.

Clasificarea pilelor de combustie

Datorită diversificării foarte înaintate, practic este imposibil să se facă o clasificare valabilă pentru toate pilele de combustie elaborate. Din această cauză în prezent ele sînt clasificate după mai multe criterii, printre care:

a. *În funcție de destinație:*

— pile destinate unor scopuri speciale;
— pile destinate centralelor de mare putere.

Pentru prima categorie interesează în mod deosebit indicii electrici și de exploatare, costul lor trecînd pe plan secundar. Printre destinațiile speciale se menționează: rachetele cosmice, tehnica militară, autovehicolele și locomotivele.

În cazul instalațiilor de mare putere, indicii economici sînt cei care primează, și tocmai din această cauză aplicarea lor este încă nerentabilă.

b. *În funcție de temperatura de lucru:*

— pile care lucrează la temperaturi scăzute;
— pile care lucrează la temperaturi ridicate.

c. *În funcție de starea de agregare și de natura electrolitului:*

— pile cu electrolit apos (soluții de acizi și baze);
— pile cu electrolit în stare topită (amestecuri de silicați și carbonați);
— pile cu electrolit solid (amestecuri de carbonați și oxizi).

d. *În funcție de starea de agregare a combustibilului:*

— pile cu combustibil solid;
— pile cu combustibil lichid;
— pile cu combustibil gazos.

Aplicațiile pilelor de combustie

Întrucît prezintă mai puține probleme de construcție și sînt mai ușor de pornit, pilele de combustie de temperaturi scăzute, cu soluții apoase sau rășini schimbătoare de ioni în calitate de electroliți, se află în prezent într-un stadiu mai avansat de dezvoltare decît pilele de temperaturi ridicate. Pe de altă parte, pilele de temperaturi scăzute necesită combustibili speciali, ca: hidrogen, metanol sau hidrazină, care sînt mai scumpi decît hidrocarburile naturale; acest fapt limitează cîmpul lor de aplicare.

Cea mai largă aplicație o au, în prezent, bateriile hidrogen-oxigen. Aceste pile au fost folosite cu succes pe vehiculele spațiale, datorită următoarelor avantaje: randament ridicat, putere mare pe unitatea de greutate și de volum, securitate în funcționare. În același timp ele nu produc zgomot, degajă o mică cantitate de căldură, și permit folosirea produsului de reacție — apa potabilă. Ele au fost experimentate, de asemenea, pentru acționarea cărucioarelor de transport și a altor mașini de manipulat materiale.

Lipsa de zgomot, minimul de căldură degajată și folosirea produsului de reacție sînt factori de foarte mare importanță pentru vehiculele militare, marine și de uscat. Pentru submarinele mici, de exemplu, pilele hidrogen-oxigen oferă performanțe mult mai mari decît cele care pot fi obținute de la bateriile electrice obișnuite.

Pilele hidrogen-oxigen au fost instalate cu titlu experimental și în uzine chimice, furnizînd energie electrică prin consumarea hidrogenului neutilizabil, rezultat în procesul de fabricație.

Încălzirea locuințelor, condiționarea aerului și iluminatul așteaptă numai descoperirea unor catalizatori ieftini pentru activarea hidrocarburilor naturale.

Pilele de combustie se consideră a fi aparate convenabile pentru conducerea proceselor de sinteză chimică. Astfel, multe reacții de oxidoreducere pot fi efectuate într-o pilă de combustie, cu degajare de energie electrică și formare de chimicale folositoare.

Bateriile hidrogen-aer sînt în prezent dispozitivele cele mai potrivite pentru înlocuirea generatorilor mici,

cu condiția ca hidrogenul să fie obținut dintr-un combustibil convenabil. Costul ridicat al acestor sisteme face ca ele să fie întrebuințate, deocamdată, numai pentru scopuri militare.

Folosirea pilelor de combustie pentru unități mari de energie electrică nu a devenit posibilă pînă în prezent, datorită investițiilor mari și a prețului de cost ridicat al combustibilului. Din această cauză, ele nu pot fi competitive cu unitățile de putere existente.

Totuși, progresul făcut în ultimul timp este așa de mare, încît există temeiuri puternice să se creadă că pilele de combustie vor putea să ocupe în viitorul apropiat un loc important în calitatea de furnizori de energie electrică.

Termodinamica pilelor de combustie

Pilele de combustie au prezentat și continuă să prezinte un mare interes, datorită posibilității principiale de folosire rațională a energiei chimice a combustibilului. Pentru o mai clară înțelegere a acestei probleme trebuie amintit că în mașinile cu abur, din cantitatea Q de energie termică a combustibilului, numai o parte A se transformă în energie mecanică. Randamentul unei astfel de mașini va fi $\eta_t = \frac{A}{Q}$ sau, în concordanță cu principiul al doilea al termodinamicii, va fi:

$$\eta_t = 1 - \frac{T_2}{T_1} \qquad (1)$$

unde:

T_1 este temperatura de intrare a aburului;
T_2 — temperatura de ieșire a aburului.

În elementele de combustie, spre deosebire de mașinile termice, randamentul nu depinde de diferența de temperatură, deoarece transformarea energiei chimice în energie electrică se face fără intermediul energiei termice. Din această cauză, randamentul teoretic al pilelor de combustie este mult mai mare decît cel al mașinilor termice sau al motoarelor cu ardere internă.

Pilelor de combustie li se aplică aceleași relații termodinamice ca și surselor chimice obișnuite de curent.

Potrivit primului principiu al termodinamicii, capacitatea calorică a unui combustibil ($-\Delta H$ cal/mol) se poate transforma în întregime în energie electrică:

$$-\Delta H = 0{,}239.z.F.E \qquad (2)$$

unde:

E este tensiunea electromotoare, V;
F — constanta lui Faraday, 96500 C;
z — numărul de sarcini electrice care participă la reacție.

Astfel, pila de combustie cu ardere directă a carbonului conform reacției:

$$C + O_2 = CO_2 \quad (-\Delta H = 97\,000 \text{ cal/mol}) \qquad (3)$$

posedă o tensiune electromotoare egală cu:

$$E = \frac{97\,000}{0{,}239 \times 4 \times 96\,500} = 1{,}03\text{V}$$

Pila de combustie, a cărei energie electrică este furnizată de reacția:

$$H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O \quad (-\Delta H = 57\,590 \text{ cal/mol}) \quad (4$$

are tensiunea electromotoare:

$$E = \frac{57\,590}{0{,}239 \times 2 \times 96\,500} = 1{,}25 \text{ V}$$

Pentru calcule mai exacte se aplică ecuația lui Gibbs-Helmholz, care ține seamă și de principiul al doilea al termodinamicii:

$$-\Delta G = -\Delta H + T\Delta S = z.F.E \qquad (5)$$

unde:

ΔG este variația energiei libere egală cu cantitatea de energie electrică;
ΔS — variația entropiei.

Pe baza ecuației (5), randamentul teoretic de transformare η_t al unei pile de combustie este:

$$\eta_t = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - T\left(\frac{\Delta S}{\Delta H}\right) \qquad (6)$$

Așa cum rezultă din tabela 1, randamentul are valori mai mici sau mai mari decît unitatea. Valorile supraunitare se explică prin aceea că ΔH din relația (6) are semnul minus pentru reacțiile exoterme, iar variația entropiei poate fi mai mare sau mai mică decît zero.

De exemplu, în reacția de ardere completă a carbonului ($C + O_2 = CO_2$), dat fiind că numărul de moli de gaz nu se modifică în timp, variația entropiei este egală cu zero. De aceea, η_t trebuie să fie egal cu unitatea, ceea ce și este confirmat de datele din tabela 1 [6].

Dimpotrivă, la arderea incompletă a carbonului ($2C + O_2 = 2CO$), cînd în loc de un mol de gaz

Tabela 1

TENSIUNILE ELECTROMOTOARE (E) ȘI RANDAMENTELE DE TRANSFORMARE (η_t) PENTRU CÎTEVA REACȚII [6]

Reacția	T, °K	300		600		900		1 200	
	n	E	η_t	E	η_t	E	η_t	E	η_t
$C + O_2 = CO_2$	4	1,02	1,00	1,02	1,00	1,02	1,01	1,02	1,01
$2C + O_2 = 2CO$	4	0,70	1,25	0,84	1,50	0,98	1,75	1,12	2,00
$2CO + O_2 = 2CO_2$	4	1,33	0,91	1,20	0,81	1,06	0,72	0,92	0,63
$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	8	1,04	1,00	1,04	1,00	1,04	1,00	1,04	1,00
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	4	1,18	0,94	1,11	0,88	1,03	0,80	0,95	0,73

rezultă doi moli, entropia crește ($\Delta S > 0$) și, în consecință, η_t va fi mai mare decît unitatea. La temperatura de 1 200°K, de exemplu, randamentul de transformare atinge valoarea 2.

Din cele arătate, rezultă că pilele de combustie hidrogen-oxigen ($H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O$), pentru obținerea unor valori ridicate privind tensiunea electromotoare și randamentul de transformare, trebuie să lucreze la temperaturi cît mai scăzute.

Între variația energiei libere (lucrul electric maxim) și tensiunea electromotoare există relația:

$$\Delta G = -E.I.t \tag{7}$$

Randamentul teoretic de transformare, ecuația (7), capătă în acest caz forma:

$$\eta_t = -\frac{E.I.t}{\Delta H} \tag{8}$$

Într-o pilă de combustie în funcțiune, tensiunea la borne V va fi mai mică decît E, datorită următoarelor cauze:

— manifestarea reacțiilor secundare nedorite la anod, la catod sau oriunde în pilă;

— polarizarea electrozilor;

— căderea de tensiune în electrolit.

În acest caz, randamentul real de transformare η_r va fi mai mic și egal cu:

$$\eta_r = -\frac{V.I.t}{\Delta H} \tag{9}$$

Raportul $\frac{V}{E}$, care descrește cu mărirea densității de curent, este un indiciu convenabil pentru a arăta gradul de ireversibilitate al unei pile.

Pentru diminuarea pierderilor de tensiune menționate se caută să se folosească combustibili cu mare reactivitate chimică și electrozi cu acțiune catalitică ridicată.

Aspecte cinetice și catalitice în pilele de combustie

O prezentare a fenomenelor cinetice și catalitice care au loc în toate pilele de combustie cunoscute pînă în prezent ar necesita un spațiu foarte mare. De aceea, ne vom limita la prezentarea acestor fenomene legate de electrodul pentru combustia hidrogenului, cel mai studiat din punct de vedere teoretic și cel mai des întîlnit în practica elementelor de combustie. Trebuie menționat, însă, că toate considerentele expuse sînt aplicabile și celorlalte tipuri de electrozi.

Reacția totală care are loc la electrodul de hidrogen poate fi scrisă sub forma a două reacții succesive:

$$\text{— (chemosorbție) } H_2 + (2 \text{ centre active}) \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} 2\ [H]_{ads} \tag{10}$$

$$\text{— (ionizare) } [H]_{ads} + OH^- \underset{K_{-2}}{\overset{K_2}{\rightleftarrows}} H_2O + e + \text{ + (1 centru activ)} \tag{11}$$

unde K_1 și K_{-1} sînt constantele de viteză pentru adsorbție și desorbție, iar K_2 și K_{-2} constantele de viteză pentru reacția electrochimică directă și inversă.

Dacă una dintre reacțiile date are loc cu o viteză mică, atunci potențialul electrodului în circuit închis devine mai mic în raport cu valoarea sa calculată teoretic. Pentru a se realiza o valorificare eficientă a combustibilului, micșorarea potențialului nu trebuie să depășească 20—30%. Aceasta explică interesul care se acordă fenomenelor de polarizare în cercetarea pilelor de combustie. Din analiza teoretică ce va fi prezentată în continuare se va vedea care factori trebuie modificați, și în ce sens, pentru obținerea unor condiții optime de funcționare a electrozilor în pilele de combustie.

1. *Polarizarea de transfer de sarcină*

După cum se știe, micșorarea potențialului de electrod este provocată de variația energiei libere la suprafața electrodului:

$$\eta = \varepsilon_r - \varepsilon = -\frac{d(\Delta G)}{ZF} \tag{12}$$

unde:

η este supratensiunea electrodului;

ε_r — potențialul reversibil al electrodului;

ε — potențialul electrodului în stare polarizată.

Fie $(a_H)_r$ activitatea hidrogenului chemosorbit, $(a_{OH^-})_r$ activitatea ionilor OH^-, $(a_{H_2O})_r$ activitatea apei, iar $(a_s)_r$ activitatea centrilor activi, toate aceste mărimi în condiții de echilibru. Pentru ecuația de ionizare (11) a hidrogenului se poate scrie:

$$\vec{v}_r = K_2 (a_H)_r \cdot (a_{OH^-})_r \cdot e^{-\frac{\Delta G^*_{01}}{RT}} \tag{13}$$

$$\overleftarrow{v}_r = K_{-2} (a_s)_r \cdot (a_{H_2O})_r \cdot e^{-\frac{\Delta G^*_{02}}{RT}} \tag{14}$$

unde:

ΔG^*_{01} și ΔG^*_{01} este variația energiei libere de activare în stare standard;

$\vec{v}_r$ și $\overleftarrow{v}_r$ — vitezele reacțiilor directe și inverse la echilibru.

Evident, la echilibru, cele două viteze sînt egale între ele și egale cu curentul de schimb I'_0:

$$\vec{v}_r = \vec{v}_r = I'_0 \tag{15}$$

Dacă sistemul nu este la echilibru, atunci:

$$(a_H)(a_{OH^-}) = (a_H)_r (a_{OH^-})_r \cdot e^{-\frac{\Delta G_1}{RT}} \tag{16}$$

unde ΔG_1 este variația energiei libere de la starea de echilibru la starea dată. O expresie analogă poate fi scrisă și pentru reacția inversă, cu variația de energie liberă ΔG_2. Variația totală a energiei libere este determinată de pierderile de energie liberă la suprafața electrodului, datorită trecerii curentului. Deci:

$$-\Delta G_1 + \Delta G_2 = d(\Delta G) = -zF\eta \tag{17}$$

Fie α partea de supratensiune care mijlocește reacția de la stînga la dreapta. În acest caz:

$$\Delta G_1 = \alpha\, zF\eta, \tag{18}$$

$$\Delta G_2 = -(1-\alpha)\, zF\eta. \tag{19}$$

După un calcul simplu și cunoscut în cinetica electrochimică se ajunge la relația:

$$\vec{i} = K \cdot N_s \cdot A \cdot I_0' \left(e^{\frac{\alpha ZF\eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha)\, ZF\eta}{RT}} \right) \tag{20}$$

unde:

N_s este suprafața centrilor activi pe unitatea de suprafață reală;

A — suprafața reală pe unitatea de suprafață geometrică a electrodului;

$\vec{i}$ — curentul de ionizare raportat la 1 cm^2.

Interpretînd relația (20) se ajunge la următoarele concluzii:

— pentru micșorarea densității de curent, deci, implicit, a supratensiunii este necesar ca suprafața activă a electrozilor să fie cît mai mare, ceea ce este posibil prin folosirea electrozilor poroși cu structură fină;

— pentru creșterea curentului de schimb I_0', deci și a gradului de reversibilitate a electrodului, este necesară folosirea unor catalizatori care să ducă la micșorarea energiei de activare a reacției;

— ridicarea temperaturii are o influență pozitivă, ea ducînd la o micșorare a supratensiunii și la creșterea curentului de schimb;

— ridicarea presiunii gazului duce la creșterea valorilor activităților pentru starea de echilibru, micșorînd astfel supratensiunea.

Studiind influența presiunii, H e l s e y și T a y l o r au determinat o relație cantitativă aproximativă:

$$\eta = \varepsilon_r - \varepsilon = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{P_s} \tag{21}$$

unde P_s reprezintă presiunea de saturare, deasupra căreia creșterea presiunii nu mai duce la mărirea energiei libere pe suprafața de separare. Valoarea lui P_s variază în funcție de catalizatorul folosit și crește o dată cu creșterea temperaturii.

2. *Polarizarea de chemosorbție*

Polarizarea de chemosorbție apare atunci cînd etapa lentă, determinantă de viteză, este reacția (10). În literatura de specialitate această problemă a fost tratată în mod diferit de diverși cercetători. Teoria lui Langmuir este, însă, preferată în majoritatea cazurilor, deoarece ea duce la o relație simplă, ușor de determinat și de interpretat. Pentru o tratare mai ușoară a acestei probleme se fac următoarele aproximări:

— energia stratului activ este constantă;

— nu există interacțiuni între speciile adsorbite.

Revenind la ecuația (10) este evident că gradul de acoperire a electrodului de hidrogen (θ) va fi constant în condiții de echilibru, iar $d\theta/dt = 0$. Ținînd cont că viteza reacției electrochimice inverse este mult mai mică decît viteza de ionizare ($K_2 \gg K_{-2}$), cele expuse pot fi exprimate prin relația:

$$d\theta/dt = K_1 P (1-\theta) - K_{-1} \cdot \theta - K_2 \cdot \theta = 0 \tag{22}$$

unde P este presiunea parțială a hidrogenului.

Rezolvînd această ecuație se obține:

$$\theta = \frac{K_1 P}{K_{-1} + K_2 + K_1 P} \tag{23}$$

Curentul rezultat va fi:

$$i = FK_2\,\theta = \frac{F \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot P}{K_{-1} + K_2 + K_1 P} \tag{24}$$

Așa cum s-a arătat, curentul de ionizare depinde de potențial și, în consecință:

$$K_2 = K \exp\left[\alpha F (\varepsilon_r + \eta)/RT\right] \text{ și} \tag{25}$$

$$i = \frac{FK_1 \cdot KP \exp\left[\alpha F (\varepsilon_r + \eta)/RT\right]}{K_{-1} + K \exp\left[\alpha F (\varepsilon_r + \eta)/RT\right] + K_1 P} \tag{26}$$

Considerînd $K_{-1} \gg K_1 P$, ecuația 26 poate fi scrisă:

$$\eta = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K} - \varepsilon_r + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{-1} \cdot i}{F \cdot K_1 P - i} \tag{27}$$

Cu toate că relația (27) nu este riguros exactă, ea are o mare importanță pentru stabilirea căilor de micșorare a supratensiunii. Din examinarea ei se observă că micșorarea constantei vitezei de desorbție (K_{-1}) și creșterea presiunii parțiale a reactantului P duc la micșorarea polarizării de electrod. Valoarea constantei K_{-1} depinde de natura catalizatorului folosit, și de aceea problema catalizatorilor ocupă un rol de primă importanță în cercetările efectuate în domeniul elementelor de combustie.

3. *Polarizarea de transfer de masă*

Toate considerentele cinetice expuse pînă acum sînt valabile atît pentru electrozii poroși, reprezentați schematic în figura 1, cît și pentru cei neporoși (fig. 2).

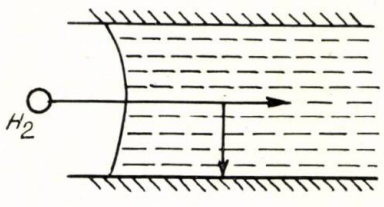


Fig. 1. Reprezentarea schematică a transportului de gaze în electrozi poroși.

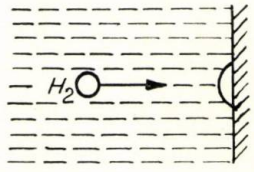


Fig. 2. Reprezentarea schematică a transportului de gaze pentru electrozi neporoși.

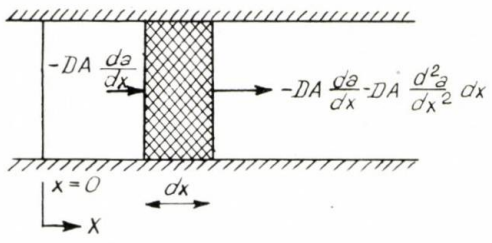


Fig. 3. Por singular semiinfinit.

În tratarea polarizației de concentrație între aceste două tipuri de electrozi apar însă diferențe apreciabile, tratarea lor simultană fiind exclusă. Deoarece polarizarea electrozilor obișnuiți nu implică aspecte deosebite, în cele ce urmează se va prezenta numai cazul electrozilor poroși, aceștia fiind de altfel și cei mai utilizați în practica pilelor de combustie.

Pentru aceasta se va considera un por singular (fig. 3), cu secțiunea transversală A, de lungime mult mai mare decît diametrul (pori semiinfiniți), în care concentrațiile speciilor reactante din faza lichidă sînt constante pe toată lungimea porului. Numai activitatea reactantului gazos (a) este variabilă, ea avînd valoarea a_0 la „gura" porului ($x = 0$).

Într-un element de grosime dx, la echilibru, viteza de difuziune a gazului va fi egală cu viteza cu care gazul reacționează electrochimic și părăsește acest element:

$$DA\frac{\mathrm{d}^2 a}{\mathrm{d}x^2} = \frac{1}{zF} I' \qquad (28)$$

unde:

D este coeficientul de difuziune al gazului în por;
I' — intensitatea curentului pe unitatea de lungime a porului.

Curentul I' poate fi dedus ușor din ecuația (20):

$$I' = I'_0 \cdot \mathrm{S} \cdot a \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) \qquad (29)$$

unde:

$I'_0 = \frac{I_0}{A}$ este densitatea curentului de schimb;
S — aria suprafeței porilor pe unitatea de lungime a porilor.

Rezolvarea ecuației (29) duce la relația:

$$a = a_0 \exp\left[-\left(\frac{I'_0 s}{zFDA} \exp\frac{\alpha z \eta F}{RT}\right)^{1/2} x \right] \qquad (30)$$

Analizînd expresia se observă că activitatea reactantului gazos descrește rapid o dată cu penetrația în por. De asemenea, scăderea activității va fi cu atît mai accentuată, cu cît supratensiunea este mai mare.

Valoarea curentului total dezvoltat într-un por singular va fi:

$$i = \int_0^\infty I' \,\mathrm{d}x = zFDA \int_0^\infty (\mathrm{d}^2 a/\mathrm{d}x^2)\,\mathrm{d}x =$$

$$(zFDAa_0 I_0 s)^{1/2} \exp\left(\frac{\alpha z \eta F}{2RT}\right) \qquad (31)$$

Această expresie stă la baza calculării curentului total debitat de un electrod poros, dacă se cunoaște numărul total de pori și distribuția lor în funcție de diametru.

Așa cum rezultă din relația (31), electrozii poroși se vor polariza mai mult decît cei neporoși, pentru aceeași densitate de curent. Ei sînt totuși folosiți datorită posibilității de obținere a unor curenți mari, lucru ușor de explicat dacă se are în vedere suprafața interioară foarte mare a corpurilor poroase.

Cei interesați în cunoașterea detaliată a tuturor aspectelor cinetice și catalitice legate de pilele de combustie pot consulta monografiile [7, 8, 9].

Cîteva tipuri de pile de combustie

Tipurile de pile de combustie elaborate pînă în prezent sînt foarte numeroase. De aceea, în cele ce urmează, vor fi prezentate sumar numai cîteva din pilele care au fost folosite în scopuri practice sau au perspective de a fi aplicate într-un viitor apropiat.

1. *Pile cu hidrogen-oxigen cu electrozi din cărbune*

Folosirea cărbunelui în calitate de electrozi în pilele de combustie a fost studiată de Davtyan, în U.R.S.S., și Kordesch și Marko, la

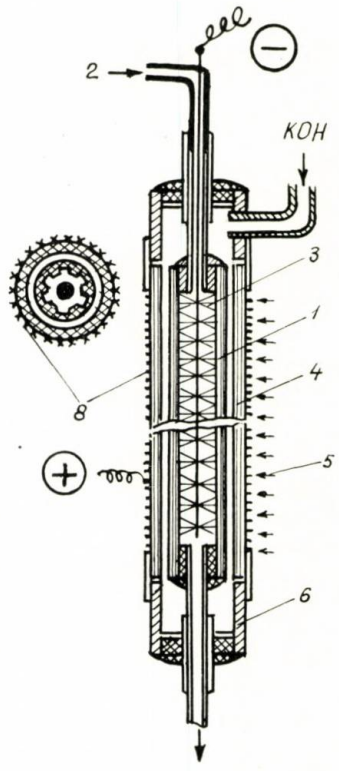


Fig. 4. Schița pilei cu hidrogen-oxigen cu electrozi din cărbune poros:
1 — anodul tubular din cărbune; *2* — intrarea hidrogenului; *3* — captarea curentului la anod; *4* — catodul tubular din cărbune; *5* — curent de aer spre catod; *6* — sticlă organică; *7* — ieșirea hidrogenului și a apei; *8* — captarea curentului la catod.

Universitatea din Viena. În figura 4 este prezentată secțiunea printr-un element, care constă din doi electrozi tubulari concentrici din cărbune poros, impregnați cu catalizatori metalici, din care cel exterior joacă rol de catod. Catodul este tratat suplimentar cu ceară, pentru a-i conferi proprietăți hidrofobe. Această pilă folosește drept sursă de oxigen aerul atmosferic.

Electrolitul pe bază de hidroxid de potasiu pătrunde în porii electrozilor pînă la o anumită grosime, unde vine în contact cu hidrogenul și oxigenul. La limita de contact al celor trei faze (electrodul solid, electrolitul lichid și gazul respectiv), se desfășoară următoarele reacții electrochimice care generează energia electrică:

$$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^- \text{ (la electrodul pozitiv)} \quad (32)$$

$$2H_2 + 4OH^- - 4e = 4H_2O \text{ (la electrodul negativ)} \quad (33)$$

$$2H_2 = O_2 = 2H_2O \quad \text{(reacția totală)} \quad (34)$$

În funcție de intensitatea curentului debitat, durata de funcționare a electrozilor variază între 6 luni și 2 ani [10, 11].

2. *Pile cu hidrogen-oxigen cu membrană schimbătoare de ioni*

O variantă interesantă a pilei cu hidrogen-oxigen la temperatura camerei a fost propusă de G r u b b [12] în 1960 . Așa cum se vede în figura 5, electrolitul pilei este înlocuit cu o membrană simplă schimbătoare de ioni cu grosimea de 0,6 mm. De ambele părți ale membranei sînt montați electrozii metalici. Pe la partea superioară a flanșelor se alimentează cu hidrogen și oxigen, iar pe la partea inferioară se evacuează apa rezultată din reacție.

Conductivitatea electrică a membranei corespunde conductivității unei soluții de 0,1 N H_2SO_4.

Ca electrozi, în majoritatea cazurilor, se întrebuințează foițe de platină platinată cu grosimea de 2μ, prin care difuzează hidrogenul și, respectiv, oxigenul.

Tensiunea la bornele unei astfel de pile este de 0,9—0,96 V, la o densitate de curent de 0,5 mA/cm^2.

În afară de membranele simple, se mai întrebuințează membrane saturate cu electrolit și membrane duble, între care se presează electrolit.

Pilele cu schimbători de ioni au fost folosite prima dată în cadrul programului spațial Gemini, la zborul din 1965.

3. *Pile cu hidrogen-oxigen pentru temperaturi și presiuni ridicate*

În scopul creșterii vitezei de reacție, precum și pentru a se putea folosi electroliți apoși la temperaturi ridicate (200—250°C), s-a trecut la mărirea presiunii de lucru în pilele de combustie. Primele rezultate în acest domeniu au fost obținute în Anglia, de către B a c o n și colaboratorii săi, după 20 de ani de cercetări [5, 7].

În figura 6 este prezentată schema de lucru a unei pile de tip Bacon, care folosește în calitate de electrolit o soluție de 37—50% KOH, la temperatura de 200—240°C și presiunea de 20—41 at.

Electrozii constau din discuri poroase din nichel obținute prin presarea și calcinarea pulberii de nichel. Particularitatea acestor electrozi constă în faptul că

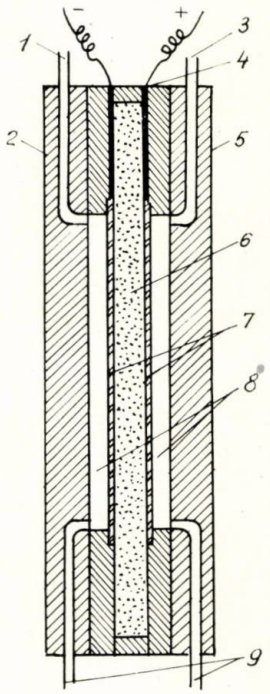


Fig. 5. Schița pilei cu hidrogen-oxigen cu membrană schimbătoare de ioni:

1 — alimentare cu hidrogen; *2* și *5* — flanșe; *3* — alimentare cu oxigen; *4* — garnituri pentru etanșare; *6* — membrane schimbătoare de ioni; *7* — electrozii din platină; *8* — camerele pentru gaze; *9* — țevi pentru evacuarea apei.

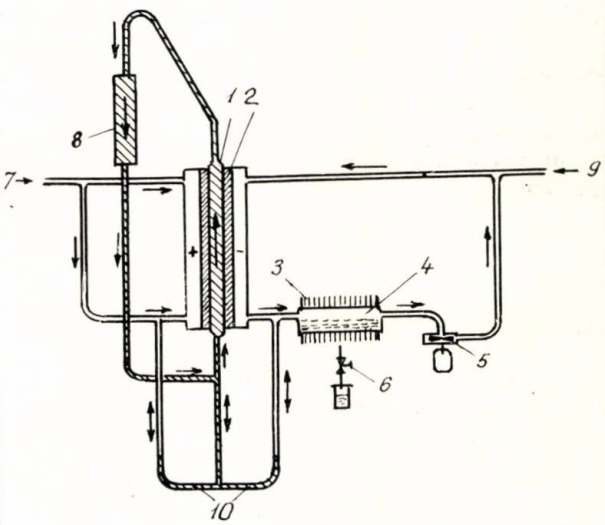


Fig. 6. Schema de lucru a pilei cu hidrogen-oxigen de tip Bacon:

1 — stratul de nichel poros al electrodului de hidrogen cu pori de16; *2* — stratul de lucru al electrodului de hidrogen cu pori de 32; *3* — aripioarele de răcire a condensatorului; *4* — condensatorul pentru vaporii de apă rezultați din reacție; *5* — pompă pentru circulația hidrogenului; *6* — ventil pentru evacuarea condensului; *7* — intrarea oxigenului; *8* — rezervor pentru electrolit; *9* — intrarea hidrogenului; *10* — manometru diferențial.

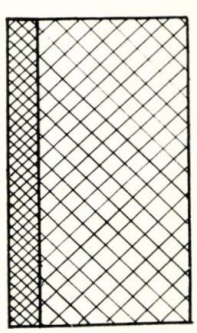


Fig. 7. Reprezentarea schematică a structurii electrozilor poroși din nichel.

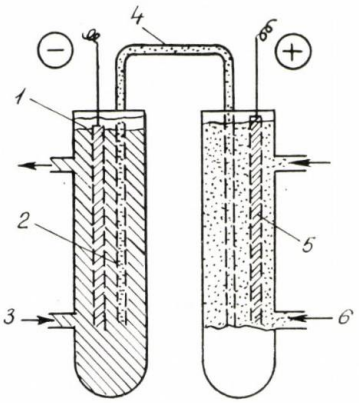


Fig. 8. Schița pilei de combustie biochimică:
1 — strat de ulei mineral; *2* — anodul; *3* — soluția care conține combustibilul, electrolitul și bacteriile; *4* — sifonul electrolitic cu clorură de potasiu și agar-agar; *5* — catodul; *6* — soluția care conține electrolitul și oxidantul.

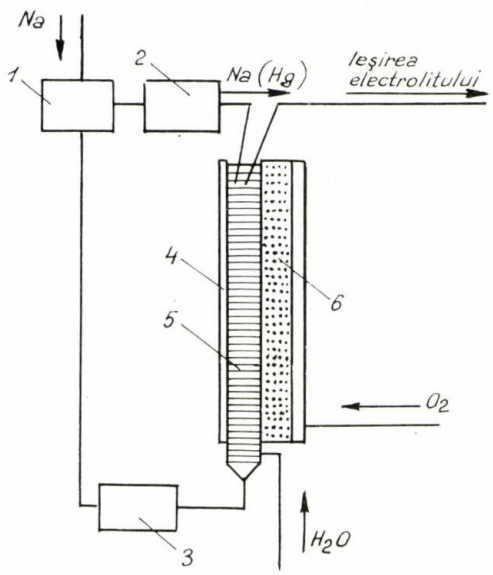


Fig. 9. Schița pilei de combustie tip Yeager cu amalgam de sodiu-oxigen:
1 — aparatul de amalgamare; *2* — schimbătorul de căldură; *3* — pompă; *4* — anodul din oțel amalgamat; *5* — electrolitul; *6* — catodul din cărbune poros.

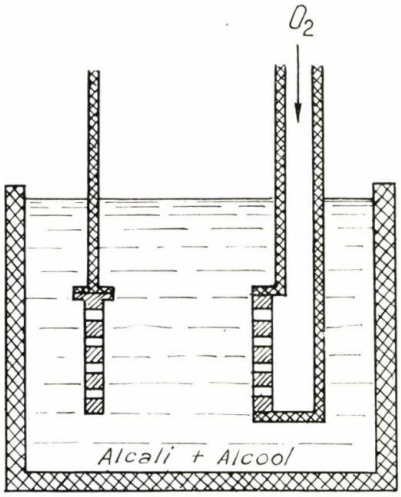


Fig. 10. Schița pilei de combustie Justi-Winsel pentru combustibili lichizi dizolvați în electrolit.

sînt alcătuiți din două straturi de grosimi și porozități diferite (fig. 7). Stratul principal, mai gros, posedă pori cu diametrul de 30 μ, iar celălalt strat, mult mai subțire, are pori cu diametrul de 16 μ. Stratul subțire vine în contact cu electrolitul, iar prin stratul gros se alimentează pila cu hidrogen și, respectiv, cu oxigen sub presiune. La o diferență de presiune de circa 0,1 at, soluția de hidroxid de potasiu este evacuată din porii mari ai electrozilor de către gazele cu care se alimentează pila. Datorită tensiunii superficiale ridicate în porii mici ai straturilor subțiri, gazele nu pot pătrunde, așa că în interiorul electrozilor se realizează contactul dintre electrozi, electrolit și gaz.

La temperatura de 200°C și presiunea de lucru de 28 at, o astfel de pilă poate lucra cu tensiunea de 0,68 V, sub o densitate de curent de 0,47 A/cm^2, ceea ce corespunde unei puteri specifice de 0,32 W/cm^2.

În programul spațial Apollo au fost folosite pilele companiei Pratt și Whitney , avînd la bază pilele de tip Bacon, cărora li s-a redus presiunea de lucru prin creșterea concentrației de hidroxid de potasiu de la 45 la 85% [13].

4. *Pilele de combustie biochimice*

Se cunosc microorganisme care pot prelucra și chiar fabrica cantități de substanțe care depășesc de circa 1000 de ori greutatea lor. Aceste microorganisme întrec cu mult activitatea catalizatorilor anorganici folosiți curent în tehnica pilelor de combustie.

Pilele de combustie biochimice pot fi clasificate în pile cu acțiune indirectă și pile cu acțiune directă [14].

În pilele cu acțiune indirectă reacțiile biochimice produc substanțele care apoi iau parte la reacțiile electrochimice. Astfel de substanțe pot fi hidrogenul, amoniacul sau oxigenul. Aceste pile au avantajul că dacă reacția biochimică are loc aproape de electrod, produsul rezultat poate fi utilizat în forma sa cea mai activă. De exemplu, hidrogenul obținut în stare atomică poate fi imediat oxidat înainte ca atomii să se combine în molecule, economisindu-se în felul acesta energia de disociere.

Pilele cu acțiune directă sînt pilele în care transferul de electroni are loc direct între enzima sau bacteria de pe electrod și reactantul respectiv, reacțiile biochimice și cele electrochimice apar în contact cu electrodul.

Reducerea electro-biochimică a glucozei este un bun exemplu pentru a ilustra pila cu acțiune directă și indirectă în funcție de agentul biochimic accelerator.

Reacția biochimică indirectă:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{Bacterie}]{\text{Clastridium Butyricum}} H_2 + CO_2 + \text{alte produse} \quad (35)$$

Reacție biochimică directă:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{(Enzimă)}]{\text{Glucose oxidase}} C_6H_{10}O_6 + 2H^+ + 2e^- \quad (36)$$

În figura 8 este prezentat un model de pilă biochimică, care constă din două vase legate între ele cu un sifon electrolitic. Vasul în care este așezat anodul inert se alimentează cu un amestec constînd din apa de mare, substanțe organice în calitate de combustibil

și bacteriile sau fermenții respectivi. Celălalt vas se alimentează cu apă de mare și oxigen.

Pilele de combustie biochimice au găsit aplicație în instalațiile de semnalizări maritime.

5. *Pile cu amalgam de sodiu-oxigen*

Metalele alcaline sînt prea reactive pentru a putea fi folosite în calitate de combustibil, mai ales cînd joacă rol de electrozi în soluții apoase. Y e a g e r [7] a învins această dificultate întrebuințînd în pila elaborată de el amalgamul de sodiu în calitate de anod. Drept catod servește electrodul obișnuit de oxigen, iar ca electrolit se folosește o soluție concentrată de hidroxid de potasiu.

În pilă au loc următoarele reacții:

$$4\,Na + 4\,xHg = 4\,Na\,(Hg)_x \text{ (amalgamare)} \quad (37)$$

$$4\,Na\,(Hg)_x = 4\,Na^+ + 4\,xHg + 4\,e^- \text{ (reacția anodică)} \quad (38)$$

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e = 4\,OH \text{ (reacția catodică)} \quad (39)$$

$$4\,Na + O_2 + 2\,H_2O = 4\,NaOH \text{ (reacția totală)} \quad (40)$$

Formarea amalgamului are loc separat de pilă într-un aparat alimentat continuu cu sodiu și mercur. De aici amalgamul se scurge de-a lungul electrodului vertical din oțel pe care îl umectează complet.

Experiențele efectuate au arătat că polarizația de activare a anodului din amalgam de sodiu, chiar la densități de curent de 1000 mA/cm^2, poate fi complet neglijată, iar polarizația de concentrație reprezintă numai cîțiva mV.

Această pilă ar putea fi aplicată în industria chimică, la descompunerea amalgamului de sodiu rezultat din electroliza clorurii de sodiu, în vederea fabricării hidroxidului de sodiu. În felul acesta s-ar obține de la pilă energia electrică ce ar acoperi parțial consumul de energie la electroliza clorurii de sodiu cu catod de mercur.

6. *Pile cu combustibili lichizi solubili în electrolit*

Aceste pile prezintă interes practic în măsura în care se reușește să se ardă electrochimic combustibili organici ieftini. Dintre combustibilii solubili în apă studiați, alcoolul metilic are prețul de cost cel mai scăzut, care se apropie cel mai mult de prețul benzinei. Marele avantaj al alcoolului metilic constă în faptul că nu duce la formarea de lanțuri moleculare care să polimerizeze și, deci, să înfunde electrozii poroși.

Oxidarea electrochimică a metanolului în soluții acide sau alcaline generează o tensiune foarte apropiată de cea furnizată de oxidarea hidrogenului:

$$CH_3OH + 3/2\,O_2 \xrightarrow[\text{acid}]{H_3O^+} CO_2 + 2\,H_2O; \quad E = 1{,}185\ V \quad (41)$$

$$CH_3OH + 3/2\,O_2 + 2OH^- \xrightarrow[\text{alcali}]{} CO_3^{2-} + 3\,H_2O; \quad E = 1{,}1252\ V \quad (42)$$

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O; \quad E = 1{,}228\ V \quad (43)$$

În figura 10 este arătată schematic pila lui J u s t i — W i n s e l [15] compusă dintr-un catod obișnuit de oxigen și un anod, care datorită activatorilor de paladiu, platină sau nichel, dehidrogenează combustibilul lichid și leagă prin chemosorbție atomii de hidrogen, conferind astfel electrodului potențialul de hidrogen.

Bibliografie

1. D a v y, H. În: Ann. Phys. nr. 8, 1801, p. 301.
2. G r o v e, W. R. În: Phill. Mag. nr. 14, 1839, p. 129.
3. O s t w a l d, W. În: Z. Elektrochemie, nr. 1, 1894, p. 122.
4. B a g o ț k i, V. S. și F r o l o v, V. N., Noveișie dostijenia v oblasti himiceskih istocinicov toca, Gosenerghizdat, Moscova, 1963.
5. L i e b h a f s k y, H. A. și D o u g l a s, D. L., ed. G. Young, Fuell Cells, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960.
6. B r o e r s, G. H., „High Temperature Fuel Cells" These, Amsterdam, 1958.
7. M i t c h e l l, W., Fuel Cells, Academic Press, New York, 1963.
8. E d o n, C., „Les piles à combustible" Editions Techniques, Paris, 1965.
9. H a r t, A. B. și W o m a c k, G. J., Fuel Cells, Chapman and Hall Ltd., Londra, 1967.
10. K o r d e s c h, K. V. și M a r k o, A., Patent S.U.A. 2,615932 (oct., 1952) și Patent S.U.A. 2, 669598 (febr. 1956).
11. K o r d e s c h, K. V., Progress of the Carbon Electrode Fuel Cell, 19th Annual Power Sources Conference, 18—20 Mai 1965, Atlantic City.
12. G r u b b, W. T. și N i e d r a c h, L. W., Batteries with Solid Ion-Exchange Membrane Electrolytes, În: J. Electrochemical Soc., 107, nr. 2, 1960, p. 131.
13. C o h n, E. M., Private Comunication „The Apollo Cell System" Head, Electrochemical System, N.A.S.A., Washington, iun. 1965.
14. B l a n c h a r d, C. G., F o l e y, R. T. și A l l e n, M. J., Biochemical Fuel Cell, Part III, Proceedings of the 17th Annual Power Conference, mai 1963.
15. J u s t i, E. W., „European Research into Fuel Cells Operating at Ambient Temperature and Pressure" În: Fuel Cells, CEP, Amer. Inst. Chem. Eng., New York, 1963.

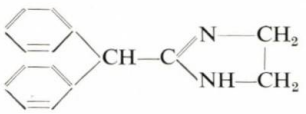
✧ ✧ ✧ SCURTE COMUNICĂRI ✧ ✧ ✧

D. Pîrvu: **Sinteza 2-(*p,p'*-dimetoxi-difenil)-metil-imidazolinei.**

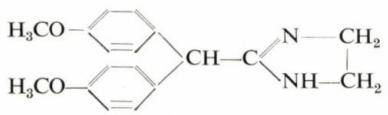
2-Metil-imidazolina şi unii derivaţi ai ei au însuşiri fiziologice, ceea ce a determinat introducerea lor în clinică, ca medicamente cu diverse acţiuni terapeutice.

Asupra imidazolinelor 2-substituite s-au făcut o serie de consideraţii, într-o lucrare anterioară [1].

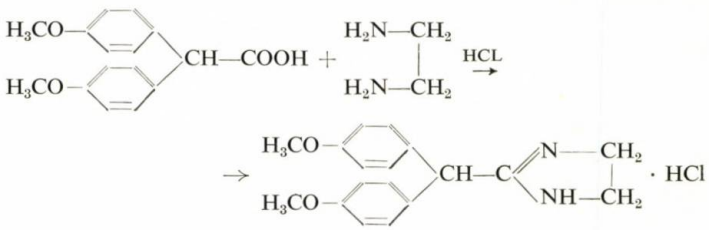
Un derivat al 2-metil-imidazolinei, 2-difenil-metil-imidazolina (benzhidril imidazolina), este menţionat în literatură ca substanţă cu acţiune fiziologică în afecţiunile vasculare [2, 3].



În cele ce urmează, se va descrie sinteza unui nou derivat al 2-difenil-metil-imidazolinei, necitat în literatură, cu posibilă valoare terapeutică, 2-(*p,p'*-dimetoxi-difenil)-metil-imidazolina:



Sinteza propusă pentru obţinerea 2-(*p, p'*-dimetoxi-difenil)-metil-imidazolinei sub formă de clorhidrat a fost aplicată, cu bune rezultate, la alţi compuşi din clasa imidazolinelor [1]. Ea constă în condensarea acidului *p, p'*-dimetoxi-difenil-acetic cu etilen-diamină, în prezenţa acidului clorhidric, la temperatură ridicată (230°C).



Metoda se realizează uşor, iar randamentele obţinute sînt satisfăcătoare.

Acidul *p, p'*-dimetoxi-difenil-acetic, necesar sintezei de mai sus, este descris în literatură [4, 5].

Partea experimentală

Într-un balon, prevăzut cu refrigerent de reflux, se introduc 7,5 g acid *p, p'*-dimetoxi-difenil-acetic, 2,2 g etilen-diamină anhidră şi 3,4 g acid clorhidric concentrat ($d = 1{,}19$). Se încălzeşte pe baia de ulei la 230—240°C (temperatura băii), timp de 2,5 ore. Amestecul de reacţie se dizolvă apoi în apă la fierbere, se filtrează pe un Büchner, filtratul se decolorează cu cărbune şi se lasă să stea la rece (2—3°C) peste noapte. În soluţie cristalizează clorhidratul 2-(*p, p'*-dimetoxi-difenil)-metil-imidazolinei, sub forma unor cristale aciculare, de culoare alb-gălbuie. Se filtrează pe un creuzet filtrant, obţinînd 6,2 g produs. P.T. 177—178 °C. Este solubil în apă şi etanol, la cald. Calculat pentru: $C_{18}H_{20}N_2O_2 \cdot HCl$ (gr. molec. = 332,83) N, 8, 42; Găsit N, 8,21.

1. Pârvu, D. În: Rev. Fiz.-Chim. seria A, **VI**, 12 1969, p. 441.
2. Wilson, W. J. Chem. Soc., **1950**, p. 2 173, În: Chem. Zentr. 1954, p. 314.
3. Klosa, J. În: Pharmazie, **9**, 1954, p. 754.
4. Rüchardt, C., Schrauzer, G. N. În: Chem. Ber. **93**, 1840, 1960.
5. Werber, G. Ann. chim. (Roma) **49**, 1898, 1959, În: Chem. Abstr. **54**, 14179 c, 1960.

Mihaela Tătărîm și V. Gh. Vodă

APLICAȚII ALE TEORIEI PROCESELOR MARKOV ÎN CHIMIE

Lucrarea are drept scop prezentarea modului în care un capitol important din teoria probabilităților și-a găsit un cîmp vast de aplicare în chimie, și anume în domeniul cineticii reacțiilor chimice.

1. Introducere

Matematica modernă se caracterizează prin tendința crescîndă de a folosi metodele și tehnicile de calcul ale teoriei probabilităților și de a le utiliza în domenii din ce în ce mai variate ale științelor naturii.

Fenomene foarte diverse, ca: turbulența, cristalizarea, radioactivitatea, difuzia și reacțiile în lanț, au putut fi modelate și aprofundate cu ajutorul acestor metode.

În general, teoria probabilităților se ocupă cu studiul cantitativ al fenomenelor întîmplătoare și, în același timp, cu aspectul calitativ și cu interpretarea respectivă; din această cauză ea s-a dovedit un instrument pe cît de puternic, pe atît de util în modelarea și în investigarea multor fenomene naturale sau sociale.

2. Noțiuni asupra proceselor aleatoare

Aparatul matematic propriu-zis al teoriei proceselor aleatorii fiind destul de complicat, nu se vor da decît cîteva noțiuni strict necesare și se va face o comparație utilă între procesele determinate și cele aleatorii.

Se știe că principiul determinării cauzale a tuturor fenomenelor și-a găsit expresia matematică în metoda studierii acestor fenomene cu ajutorul ecuațiilor diferențiale.

Dacă, de exemplu, starea unui anumit sistem la momentul t este descrisă de n parametri: $x_1, x_2 \ldots x_n$, atunci vitezele de variație ale acestor parametri se exprimă ca $\dot{x}_i = \mathrm{d}x_i/\mathrm{d}t$.

Dacă se presupune că aceste viteze depind de valorile parametrilor, atunci se obține un sistem de ecuații diferențiale:

$$\dot{x}_i = \varphi_i (x_1, x_2, \ldots x_n) \quad (i = 1, 2 \ldots n),$$

care descrie starea sistemului.

Acest mod determinist simplu este înglobat într-o formă foarte generală în teoria sistemelor dinamice, care conține drept cazuri particulare și modelele matematice ale unor fenomene în care starea sistemului nu mai este descrisă de un număr finit de parametrii.

Într-un model matematic determinist, starea sistemului se consideră perfect determinată dacă este dat un anumit obiect matematic ω (un sistem de funcții etc.), iar valorile ulterioare pentru momentele $t > t_0$ se determină în mod univoc pe baza valorii ω_0, care corespunde momentului inițial t_0. Deci $\omega = f\ (t_0, \omega_0, t)$.

În cazul proceselor definite cu ajutorul ecuațiilor diferențiale, găsirea funcției f implică integrarea acestor ecuații în condițiile inițiale $\omega = \omega_0$ și $t = t_0$.

Cînd se studiază un anumit fenomen și i se pun în evidență caracteristicile esențiale, se neglijează anumiți factori care sînt considerați întîmplători (aleatori).

Acești factori, care nu au fost incluși în descrierea fenomenului, exercită întotdeauna o influență asupra procesului respectiv.

Există multe fenomene în care acțiunea unui număr mare de factori aleatori conduce la formularea de legi statistice bine determinate. Un exemplu sugestiv este teoria cinetică a gazelor, care arată cum din acțiunea concomitentă a unei mulțimi de ciocniri întîmplătoare ale moleculelor se pot deduce legi care descriu presiunea gazului asupra recipientului etc.

Markov a construit o schemă probabilistică care generalizează schema deterministă: $\omega = f(t_0, \omega_0, t)$. El a considerat că mulțimea stărilor unui sistem este finită $\Omega = \{\omega_1, \omega_2, \ldots \omega_n\}$ și a studiat variația stărilor sistemului în cazul discret (adică împărțirea timpului t se face pas cu pas).

În locul funcției f, care determină univoc starea ω la momentul $t > t_0$ pe baza stării ω_0 la momentul t_0, Markov a introdus probabilitățile:

$$P\ (t_0, \omega_i;\ t, \omega_j;)$$

de a obține starea ω_i la momentul t, știind că la momentul t_0 sistemul s-a aflat în starea ω_i.

Pentru orice trei momente distincte $t_1 < t_1 < t_2$, probabilitățile sînt legate de relația:

$$P(t_0, \omega_i; t_2, \omega_j) = \sum_{k=1}^{n} P(t_0, \omega_i; t_1, \omega_k)\, P(t_1, \omega_k; t_2, \omega_j),$$

numită de unii autori „ecuația fundamentală a proceselor de tip Markov" [2, 4].

Procesele de tip Markov s-au dovedit a fi un instrument matematic foarte eficient în descrierea și în investigarea unor procese chimice. Lanțurile Markov și-au găsit utilitatea în studierea lanțurilor de polimeri, iar procesele Markov au fost aplicate la studierea cineticii reacțiilor chimice. Se știe că teoria matematică a cineticii chimice se ocupă cu determinarea concentrației reactanților în funcție de timp, concentrația unui reactant fiind definită ca numărul de molecule aflat într-un volum constant.

Concentrația se exprimă ca funcție continuă de timp, iar mecanismul reacției este exprimat printr-un sistem de ecuații integro-diferențiale.

Considerînd însă intervenţia unor factori aleatori în aceste procese (schimbări de temperatură etc.), concentraţiile trebuie definite ca nişte variabile aleatorii, iar problema care se pune este deci de a determina distribuţiile de probabilitate ale acestor concentraţii.

În cazul clasic, determinist, soluţiile sistemului de ecuaţii integro-diferenţiale reprezintă tocmai concentraţiile diverşilor reactanţi.

Intervenţia unor probabilităţi face ca modelul să se complice, dar aceasta corespunde mai bine cazurilor reale studiate.

3. Un model cinetic pentru reacţii autocatalitice

Acest model (propus de D e l b r ü c k) [5] s-a dovedit aplicabil la studierea efectului enzimelor dintr-o substanţă dată printr-o reacţie autocatalitică.

Se consideră cantitatea de enzimă ca fiind proporţională cu concentraţia substanţei respective.

Experimentul care a generat modelul este următorul: se consideră un număr suficient de mare de loturi experimentale; la momentul $t = 0$, fiecare lot conţine o moleculă de enzimă şi o cantitate de substanţă iniţială numită „precursor". Dacă k ($k > 0$) este constanta de proporţionalitate a reacţiei respective, atunci fie $k \cdot \Delta t + 0(\Delta t)$ probabilitatea ca orice particulă să se dubleze în intervalul $(t,\ t + \Delta t)$.

Fie $N(t)$ variabila aleatorie care reprezintă numărul de molecule de enzimă din întregul sistem la momentul t şi fie

$$P_i(t) = \text{Prob.}\ \{N(t) = i\} \qquad i = 1, 2 \ldots$$

Loturile în care are loc dublarea particulei trec din starea (i) în starea $(i + 1)$.

Probabilitatea ca mai mult de o moleculă de enzimă să se dubleze în intervalul $(t, t+\Delta t)$ este $0(\Delta t)$.

Se poate trage concluzia că dacă la momentul t în sistem se află i molecule de enzimă, atunci probabilitatea poate fi modificată în sensul următor:

— creşte cu $k(i-1)\ P_{i-1}(t).\ \Delta t$, datorită loturilor care conţin $i - 1$ molecule de enzimă şi care vor produce o moleculă în plus;

— descreşte cu $k \cdot i\ P_i(t) \cdot \Delta t$, deoarece loturile conţin i molecule de enzimă.

Ecuaţia diferenţială a procesului este deci:

$$\frac{\mathrm{d}P_i(t)}{\mathrm{d}t} = k \cdot (i-1)\ P_{i-1}(t) - k \cdot i\ P_i(t). \qquad (1)$$

Se ştie din teoria proceselor Markov [2, 3, 4] că această ecuaţie corespunde ecuaţiei diferenţiale a unui „proces simplu de naştere" adică, se presupune, că la momentul t sistemul se află în starea E_i ($i = 0, 1, \ldots$), iar probabilitatea de trecere de la starea E_i la starea E_{i+1} este $\lambda_i \Delta t + 0(\Delta t)$; probabilitatea ca să treacă din starea E_i într-o stare diferită de E_{i+1} se presupune nulă; probabilitatea ca să nu se producă nici o modificare de stare este $1 - \lambda_i \Delta t + 0(\Delta t)$.

Rezolvînd ecuaţia (1) în condiţia iniţială:

$$P_i(0) = \delta_{ii_0} = \begin{cases} 1 & i = i_0, \\ 0 & i \neq i_0 \end{cases} \qquad (2)$$

se obţine:

$$P_i(t) = C_{i-1}^{i-i_0} \mathrm{e}^{-ki_0t} (1 - \mathrm{e}^{-kt})^{i-i_0}$$

În cazul cînd $i_0 = 1$, se obţine:

$$P_i(t) = \mathrm{e}^{kt} (1 - \mathrm{e}^{-kt})^{i-1}.$$

Media şi dispersia numărului de molecule de enzimă din sistem sînt date de:

$$M[N(t)] = i_0 \cdot \mathrm{e}^{kt},\ D^2[N(t)] = i_0\, \mathrm{e}^{kt} (\mathrm{e}^{kt} - 1).$$

Calculele sînt identice cu cele corespunzătoare procesului simplu de naştere [2] şi din această cauză s-au omis aici.

4. Un model pentru reacţii unimoleculare

Modelul pentru astfel de reacţii a fost propus de B a r t h o l o m a y [6] şi constă din următoarele: se consideră două substanţe R şi P, $R \xrightarrow{K} P$, unde R este reactantul, iar P este produsul reacţiei considerată ireversibilă.

Fie $N(t)$ variabila aleatorie care reprezintă concentraţia lui R la momentul t şi fie $N(0) = i_0 > 0$.

Ipotezele modelului sînt:

a) probabilitatea ca în intervalul $(t,\ t + \Delta t)$ să se producă o singură transformare a „i" molecule este $k \cdot i \cdot \Delta t + 0(\Delta t)$; ştiind că intervalul $(0,\ t)$ apar exact $(i - i_0)$ transformări;

b) probabilitatea ca în intervalul $(t,\ t + \Delta t)$ să aibă loc mai mult de o transformare este $0(\Delta t)$;

c) caracteristicile substanţelor R şi P sînt statistic independente.

d) Reversibilitatea are loc cu probabilitatea zero:

$$\text{Prob.}\ \{P \xrightarrow{K'} R\} = 0.$$

Notînd ca mai înainte $P_i(t) = \text{Prob.}\ \{N(t) = i\}$, $i = 0 \ldots i_0$, se poate scrie ecuaţia diferenţială a procesului:

$$\frac{\mathrm{d}P_i(t)}{\mathrm{d}t} = -k \cdot i \cdot P_i(t) + k(i+1) P_{i+1}(t) \quad i = 0, 1 \ldots i_0,$$

condiţia iniţială fiind:

$$P_i(0) = \delta_{ii_0} = \begin{cases} 1 \text{ dacă } i = i_0 \\ 0 \text{ dacă } i \neq i_0 \end{cases}$$

Se observă uşor că ecuaţia diferenţială de mai sus corespunde în teoria probabilităţilor aşa-numitului „proces simplu de moarte" [2, 3 sau 4].

Pe scurt, procesul simplu de moarte se poate descrie în felul următor: se presupune că la momentul $t = 0$, sistemul se află în starea E_{i0}, la momentul t el se găseşte în starea E_i, probabilitatea de trecere din starea E_i în starea E_{i+1} în intervalul de timp $(t,\ t + \Delta t)$, se presupune a fi $\mu_i \Delta t + 0(\Delta t)$, iar probabilitatea de trecere din starea E_i în starea E_{x-u} cu $u > 1$ este $0(\Delta t)$; în sfîrşit, probabilitatea ca să nu existe nici o schimbare de stare este:

$$1 - \mu_i \Delta t + 0(\Delta t).$$

Rezultă imediat din rezolvarea ecuaţiei diferenţiale:

$$P_i(t) = C_i^{i_0} e^{-i_0 kt} (e^{kt} - 1)^{i_0 - i} \qquad 0 \leqslant i \leqslant i_0.$$

Media și dispersia sînt, respectiv:

$M[N(t)] = i_0 \cdot e^{-kt}$ și $D^2[N(t)] = i_0\ e^{-kt}(1 - e^{-kt})$.

Pentru cazul particular $i_0 = 1$, se obțin formule asemănătoare cu cele din paragraful precedent.

5. Reacții bimoleculare

Se consideră un amestec binar de lichid care conține moleculele T_1, T_2 și se presupune că din interacțiunea lor rezultă un alt tip de molecule T_3:

$$T_1 + T_2 \rightarrow T_3$$

Se notează cu $N_1(t)$, $N_2(t)$, $N_3(t)$ variabilele aleatorii care reprezintă numărul de molecule de tipul T_1, T_2, T_3 din lichid la momentul t și fie i_1, i_2, i_3 ($i_\varepsilon \geqslant 0$, $\varepsilon = 1$, 2, 3) valorile pe care le pot lua aceste variabile.

Dacă $N_1(0) = i_{10}$ și $N_2(t) = i_{20}$, atunci:

$$N_1(t) = i_{10} - N_3(t) \quad \text{și} \quad N_2(t) = i_{20} - N_3(t).$$

Fie:

$$P_{i_3}(t) = \text{Prob.}\ \{N_3(t) = i_3\}, \qquad i_3 = 0,\ 1 \ldots C^*,$$

unde $C^* = \min.(i_{10}, i_{20})$.

Dacă $\lambda \cdot \Delta t + 0(\Delta t)$ este probabilitatea de unire dintre o moleculă de tipul T_1 și o moleculă de tipul T_2, atunci prin raționamente asemănătoare cu cele de pînă acum, se va ajunge la un sistem de ecuații diferențiale.

Ceea ce interesează în aplicații este numărul mediu de molecule de tipul T_3 din lichid, la momentul t:

$$m(t) = M[N_3(t)] \sum_{i_3=0}^{C^*} i_3 \cdot P_{i3}(t).$$

Calcule mai complicate [1] arată că acest număr mediu este dat de următoarea formulă:

$$m(t) = \frac{e^{-\lambda \cdot i_{10} t} - e^{-\lambda \cdot i_{20} t}}{\frac{1}{i_{10}} \cdot e^{\lambda - i_{10} t} - \frac{1}{i_{20}} \cdot e^{\lambda - i_{20} t}}.$$

Se observă că la limită, $\lim_{t \to \infty} m(t) = C^*$.

6. Alte aplicații

Lanțurile Markov și-au găsit utilizarea și în teoria reacțiilor în lanț neramificate și ramificate. În aceste cazuri elementele necesare se obțin ca soluții ale unor ecuații cu derivate parțiale [7].

De asemenea, teoria proceselor stocastice și-a găsit aplicarea în teoria reacțiilor de difuzie [8, 9], și în elaborarea unor teorii generale a cineticii reacțiilor chimice [10].

Bibliografie

1. Barucha-Reid, A. T. Elements of the theory of Markov processes and their applications. Mc. Graw-Hill book Comp. Inc., New York, 1960.
2. Craiu, I. Mihoc, Gh. și Craiu, V. Matematici pentru economiști, vol. II. Ed. tehnică, București, 1970.
3. Iosifescu, M. și Tăutu, P. Procese stocastice și aplicații în biologie și medicină. Editura Academiei, București, 1968.
4. Iosifescu, M., Mihoc, Gh. și Theodorescu, R. Teoria probabilităților și statistica matematică. Ed. tehnică, București, 1966.
5. Delbrück, M. În: Journal of Chemical Physies, **8**, 1940, p. 120–124.
6. Bartholomay, A. F. În: Bulletin of Mathematical Biophysics, **20**, 1958, și **21**, 1959.
7. Montrall, E. W. și Shuler, K. E. În: Advances in chemical Physics, **I**, 1958.
8. Montrall, E. W. În: Journal of Chemical Physics, **14**, 1946.
9. Barucha-Reid, A. T. În: Journal of Chemical Physics, **20**, 1952.
10. Waite, T. R. În: Physical Revue, 1957, p. 197.

RECENZII

E. KRETZSCHMAR Metall—Keramik—und Plastspritzen **(Sprițuire cu metale, materiale ceramice și materiale plastice)**, ed. a II-a, VEB, Verlag Technik, Berlin, 1970, 478 p. format 215×147 mm

Sprițuirea cu metale, produse ceramice sau materiale plastice are o deosebită însemnătate într-o economie națională, deoarece protejarea suprafețelor metalice împotriva coroziunii înseamnă totodată serioase economii de materiale. Ca atare, în special, în ultimii ani, s-a simțit o intensă strădanie în vederea îmbunătățirii procedeelor de sprițuire.

Cartea lui Kretzschmar elaborată de un binecunoscut specialist în materie și bazată pe o bogată și serioasă documentare are un caracter de informare atît teoretică, cît și aplicativă, și, ca atare, vine în ajutorul atît a practicienilor din producție, cît și al profesorilor și studenților din institutele politehnice.

Ținînd seamă de importanță, două treimi din carte este rezervată sprițuirii cu metale. După o scurtă descriere a atelierelor de sprițuire, respectiv a utilajelor generale, autorul se oprește asupra principiilor fundamentale ale procesului de sprițuire cu metale — care de altfel au valabilitate și pentru sprițuirea cu materiale ceramice și materiale plastice — pentru a trece în continuare la prezentarea proprietăților caracteristice ale straturilor de metale: rezistență, duritate, dilatare termică, conductibilitate termică, proprietăți electrice, rezistență la coroziune etc.

Tehnologia sprițuirii cu metale este unul din cele mai importante capitole ale lucrării, ocupînd circa o pătrime din ea. Se începe cu pregătirea grundului pentru aderență, arătîndu-se curățarea suprafețelor, sprițuirea cu diferite metale, metodele de a face suprafețele nenetede, indicîndu-se punctele de vedere tehnice și economice de care trebuie să se țină seamă la alegerea procedeului adecvat. Efectuarea sprițuirii este descrisă pe larg în ceea ce privește ustensilele, condițiile de lucru, precum și posibilitățile de mecanizare și automatizare ale procesului de sprițuire. În finalul capitolului se dau indicații asupra prelucrării straturilor sprițuite, tratarea finală a acestor straturi și verificarea lor.

Capitolul următor, de asemenea, de ample, se referă la aplicațiile procedeului de sprițuire cu metale: la protecția împotriva coroziunii, protecția contra uzurii, protecția contra arsurii, îmbunătățirii la turnare, construire de forme, în industria electrotehnică, la înfrumusețări etc.

În privința sprițuirii cu materiale ceramice indicațiile sînt succinte, arătîndu-se dispozitivele pentru acest tip de sprițuire, caracteristicile straturilor de materiale ceramice sprițuite, tehnologia procedeului, aplicațiile și perspectivele lui. În mod similar este tratat și capitolul următor, care se referă la sprițuirea cu materiale plastice.

Finalul cărții este rezervat unor aspecte de economie și de protecția muncii la sprițuirea cu metale, materiale ceramice și materiale plastice, foarte judicios prezentate. Interesante sînt și indicațiile cu privire la pregătirea profesională a celor care se ocupă cu sprițuirea cu metale, materiale ceramice și materiale plastice.

Gmelins handbuch der Anorganischen chemie niob teil B_1 **(Manualul lui Gmelin de chimie anorganica.** Niobiu Partea B_1). Ediția a 8-a complet revăzută, Verlag Chemie, Gmb H, Weinheim/ Bergstr., 1970, XXVI+423 p. format 250×175 m

Volumul cuprinde combinațiile niobiului — element cu nr. 49 în sistemul lui Gmelin — cu primele elemente din sistem pînă la bismut, respectiv (făcînd abstracție de gazele nobile, care nu dau combinație) fazele cu hidrogen și sistemele cu oxigen, azot, flor, clor, brom, iod sulf, seleniu, telur, bor, carbon, siliciu, fosfor, antimoniu și clor.

Deși nu toate capitolele s-au încadrat într-o schemă rigidă de prezentare, în majoritatea cazurilor însă, s-au dat amănunte cu privire la prepararea și formarea unor compuși ai niobiului cu indicații asupra datelor termodinamice de formare asupra proprietăților fizice (mecanice, termice, optice, electrice etc.) și comportării chimice.

Bibliografia, adusă pînă în anul 1968, este foarte vastă. Traducerile în limba engleză, a tablei de materii și a titlurilor, este foarte utilă.

Prin ansamblul lui și acest volum din enciclopedia lui Gmelin se remarcă prin extraordinare calități pentru o documentare vastă și profundă.

Gmelins handbuch der Anorganischen chemie kalium — Ergänzungsband **(Manualul lui Gmelin de chimie anorganică).** Potasiu — volum de completare, ediția a VIII-a, nou prelucrată, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr., 1970, XIII+ +166 p. format 250×175 mm

Acest volum al enciclopediei Gmelin, consacrat potasiului, face parte din seria de suplimente la ediția a 8-a. El se referă la sărurile din depunerile oceanice și la soluțiile lor. Se descrie în mod detaliat și bazat pe o vastă bibliografie adusă pînă la 1967 și chiar peste sistemele anhidre și hidratate ale sulfaților și clorurilor de sodiu, potasiu, magneziu și calciu, adică: sărurile și soluțiile cu sodiu (sodiu și clor, sodiu și sulf), cele cu potasiu (potasiu și clor, potasiu și sulf, potasiu și sodiu), cele cu magneziu (magneziu și clor, magneziu și sulf, magneziu și sodiu, magneziu și potasiu), precum și cele cu calciu (calciu și clor, calciu și sulf, calciu și sodiu, calciu și potasiu, calciu și magneziu).

Pentru fiecare din sisteme se arată proprietățile fizice și termodinamice, în multe cazuri acestea fiind reprezentate grafic în funcție de temperatura și compoziția sistemului.

Și în acest volum s-a menținut traducerea în limba engleză a tablei de materie și a titlurilor din text.

C. A. Cociaşu şi Al. Dumitrescu

PROCEDEE INDUSTRIALE DE OBŢINERE A MELAMINEI DIN UREE LA PRESIUNI REDUSE

Melamina (2,4,6-triamino-1,3,5-triazina), datorită întrebuinţărilor sale, contează printre cele mai importante semifabricate din industria materialelor plastice, fiind utilizată la obţinerea materialelor stratificate, decorative, în industria textilă, a hîrtiei, pentru acoperiri, cleiuri, articole de uz casnic, piese electrotehnice, emailuri pentru automobile etc.

În literatura de specialitate [1—9] sînt descrise metode de obţinere a melaminei din uree sau din produsele ei de descompunere termică, cianatul de amoniu şi guanidilureea la presiune înaltă.

În anul 1961 American Cyanamid a elaborat un procedeu de obţinere a melaminei din uree, lucrînd la temperaturi de 400—500°C şi presiuni de 100 at. Dezavantajul procedeului este lucrul la presiune, ceea ce impune un control riguros al fabricaţiei, cît şi al purificării repetate a melaminei prin recristalizări etc., ceea ce duce la randamente inferioare.

Deoarece ureea ca materie primă este convenabilă din multe puncte de vedere, atenţia producătorilor a fost atrasă de elaborarea de noi tehnologii, care să nu prezinte dezavantajele metodelor ce folosesc presiuni şi să fie economice.

Deosebirea esenţială între metodele care lucrează la presiuni înalte şi cele ce folosesc presiuni reduse constă în tipul de reactor. În primul caz, reactorul este mic şi se lucrează în faza lichidă fără catalizator, pe cînd în cel de-al doilea caz se lucrează în faza gazoasă într-un reactor mai mare şi în prezenţa unui catalizator.

În acest caz, melamina se obţine la presiune atmosferică sau puţin ridicată prin descompunerea ureii, cînd are loc reacţia endotermă:

$$6H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 \rightleftarrows C_3N_3(NH_2)_3 + 6NH_3 + 3CO_2 \qquad (1)$$

$$\Delta H_{380°C} = 153 \text{ kcal/mol}$$

Cercetările [10—12] au dovedit că reacţia de formare a melaminei din uree are loc în mai multe trepte. La temperaturi în jur de 300°C are loc descompunerea endotermă a ureeii în acid izocianic şi amoniac:

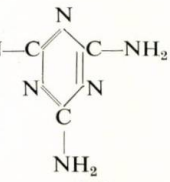
$$6H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 \rightarrow 6HN = C = O + 6NH_3 \qquad (2)$$

(lichid 135°C) $\Delta H_{380°C} = 238$ kcal/mol

În treapta a doua, în prezenţă de catalizatori oxizi, acidul izocianic trece în carbodiimidă sau cianamidă, care se trimerizează înstantaneu la melamină, şi bioxid de carbon, după următoarele reacţii exotermice:

$$6HN = C = O \rightarrow 3\,(HN = C = HN \text{ sau } H_2N - C \equiv N) + CO_2 \qquad (3)$$

$$3\,H_2N-C \equiv N \rightarrow \text{[triazina]} \qquad (4)$$



$$\Delta H_{380°C\,(3+4)} = -85 \text{ kcal/mol}$$

Formarea melaminei în prezenţa catalizatorilor are loc în două trepte [10, 12], care preced echilibrul acizilor cianic şi izocianic:

$$Cat - OH + HN = C = O \rightarrow Cat - NH_2 + CO_2$$

$$Cat - NH_2 + HO - C \equiv N \rightarrow H_2N-C \equiv N + Cat - OH$$

Drept catalizatori s-au propus substanţe care au pe suprafaţă grupe hidroxil (oxizi amfoteri, ca silicagelul, gelul de alumină, gelul de aluminosilicat sau fosfaţi de bor, fier, aluminiu etc.).

După o perioadă de lucru, catalizatorul îşi pierde parţial activitatea prin acoperirea suprafeţei cu produşi de descompunere termică a melaminei. Pentru regenerare se încălzesc la temperatură înaltă chiar în reactor sau se trece un curent de amoniac. În general, activitatea catalizatorilor se menţine cîţiva ani.

În toate cazurile se utilizează ca materie primă ureea granulată de calitatea celei folosite ca îngrăşămînt.

Pentru obţinerea melaminei se folosesc procedee într-o singură sau în două trepte.

A. Procedee de obţinere a melaminei într-o singură treaptă

1. *Procedeul BASF*

Badische Anilin und Soda Fabrik a construit o instalaţie de 12 000 t/an melamină la presiune atmosferică, într-o singură treaptă, pe baza experienţei cîştigate cu ajutorul unei instalaţii-pilot [11, 14, 15].

Schema tehnologică se prezintă în figura 1. Ureea se topeşte în vasul de depozitare, de unde se alimentează în fluxul de reciclu, care serveşte pentru răcirea produsului gazos fierbinte. Din acest flux, cu ajutorul unor ţevi este introdusă în reactor. Dacă există uree topită, se poate renunţa la vasul de depozitare. Reactorul conţine un catalizator fluid de oxid de

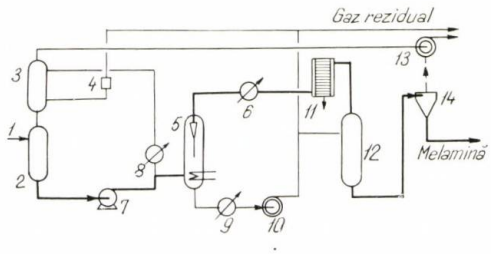
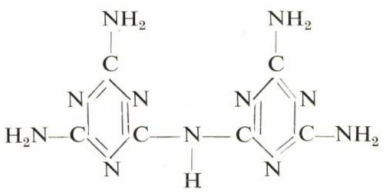


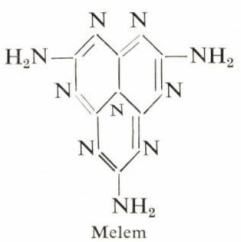
Fig. 1. Procedeul BASF:
1 — uree; *2* — vas depozit; *3* — scruber; *4* — separator de particule; *5* — reactor; *6* — răcitor de gaz; *7* — pompă de ulei; *8* — răcitor de uree lichidă; *9* — preîncălzitor de gaz; *10* — compresor; *11* — filtru; *12* — sublimator; *13* — suflantă; *14* — melamină.

aluminiu (η, γ, θ, ϑ) sub formă de particule de 0,1—0,5 mm, obținut prin calcinarea boemitei, bayeritei, hidrargilitei sau a unui amestec din acești compuși la temperatura de 700—800°C, timp de 12—48 ore. Fluidizarea se menține cu ajutorul gazului introdus în reactor, preîncălzit la 400°C. Pentru transferul de căldură se utilizează săruri topite.

Ureea topită se vaporizează spontan (ecuația 1) și trece în melamină, bioxid de carbon și amoniac. Melamina formată iese din reactor sub formă de gaz, împreună cu reciclul și gazul proaspăt. Fluxul gazos se răcește cu ajutorul gazului de răcire pînă la o temperatură cu puțin deasupra punctului de rouă al melaminei (300°C). Produsele secundare rezultate prin descompunerea melaminei și cracarea amoniacului, cum ar fi melamul și melemul, sublimă la această temperatură și sînt îndepărtate din gaz prin filtrare, înaintea particulelor fine de catalizator și a altor impurități mecanice.



Melam



Melem

Aceste substanțe depuse pe catalizator îi scad activitatea. O mică cantitate din cele două produse sînt volatile și impurifică melamina.

După filtrare, gazul de reacție trece în sublimator, unde se menține o temperatură de 170—200°C prin adăugare de gaz răcit la 140°C. Peste 98% din melamină cristalizează sub formă foarte fină, iar ureea neconvertită rămîne în gaz. Cristalele de melamină și excesul de gaz intră într-un ciclon separator, unde se separă melamina, care după răcire se ambalează și se depozitează.

Gazul practic lipsit de melamină este scos din ciclon cu o suflantă și este transportat la scruberul de uree topită, unde este răcit la 140°C. Urmele de melamină gazoasă și solidă, cît și ureea netransformată se îndepărtează din gaz în scruberul de uree topită. Amestecul de bioxid de carbon și amoniac se preia din scruber cu o suflantă și se trimite o parte în reactor, iar altă parte în sublimator, pentru răcire. Acest gaz poate fi utilizat la fabricarea ureii.

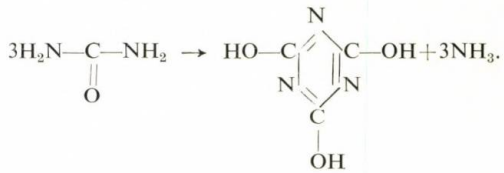
Se obține melamină cu un randament de 95% din teorie cu o puritate de 99,9%.

B. Procedee de obținere a melaminei în două trepte

1. *Procedeul Stamicarbon*

Firma Nederlandse Staatsmijnen–Stamicarbon N.V a pus la punct un procedeu industrial de obținere a melaminei într-o instalație industrială de 10 000 t/an, care lucrează la o presiune medie de 5—10 at [8, 13, 16]. Schema tehnologică este prezentată în figura 2.

Amoniacul și ureea topită se introduc la temperatura de 350°C în reactor, care conține un catalizator de silicagel în strat fluidizat, ce transformă ureea în melamină și împiedică unele reacții nedorite, cum ar fi formarea acidului cianuric:



Randamentul în melamină este optim, cînd stratul fluidizat conține 5—10% din cantitatea totală de catalizator. Amoniacul gazos fierbinte servește ca gaz purtător și agent de fluidizare. Încălzirea reactorului se face prin circulație de săruri topite. Reactorul este confecționat din oțel cromnichel austenitic și este echipat cu un sistem special pentru menținerea temperaturii la 350°C. Conversia este optimă la un raport amoniac: uree de 2:1—5:1. Cantitatea de amoniac se exprimă în m^3/h și ureea în kg/h.

Descompunerea ureii are loc în stratul fluidizat, format dintr-un material inert, cum ar fi nisipul, care

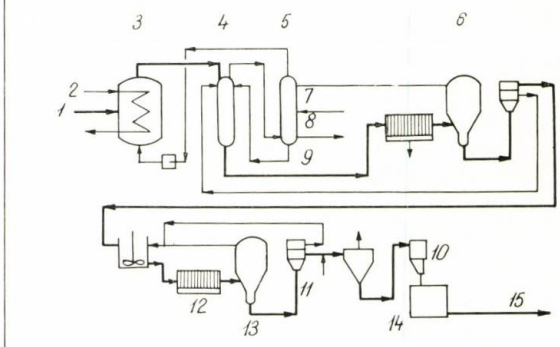


Fig. 2. Procedeul Stamicarbon:
1 — uree; *2* — sare topită; *3* — reactor; *4* — sistem de răcire; *5* — absorber; *6* — expansiune-cristalizare; *7* — completare de amoniac lichid; *8* — soluție de carbonat de amoniu; *9* — soluție de melamină; *10* — moară; *11* — aer fierbinte; *12* — filtru de limpezire; *13* — recristalizare; *14* — ambalare și depozitare; *15* — melamină.

este un material convenabil și ieftin. Se mai pot utiliza carborund și corund, care au însă dezavantajul că sînt mai scumpe. În acest strat nu se produce conversia la melamină, deoarece particulele solide acționează la transferul mare al mediului și transformă ureea în produse gazoase.

Efluentul din reactor se răcește cu soluția-mamă apoasă brusc, la o presiune egală cu cea din reactor. Se obține o soluție apoasă de melamină saturată cu amoniac și bioxid de carbon. Răcirea bruscă la presiunea reactorului are ca scop obținerea, la temperaturile corespunzătoare de echilibru, a unei concentrații de melamină în soluție, și totodată particulele insolubile antrenate de reactor se pot îndepărta cantitativ prin filtrare. Melamina se recuperează din soluția filtrată prin cristalizare, prin expansiune. Cristalele de melamină sînt separate cu ajutorul unei centrifuge continue, pe care se și spală. Soluția-mamă și apele de spălare sînt recirculate la sistemul de răcire bruscă. Vaporii care ies de aici, formați din amoniac, bioxid de carbon și apă, se condensează și se recirculă, de asemenea la sistemul de răcire bruscă, se tratează la o presiune ridicată într-un vas de absorbție, unde cea mai mare parte a amoniacului se extrage ca un curent de gaz de vîrf uscat, liber de bioxidul de carbon. Amoniacul astfel recuperat se recirculă la reactor, după ce trece printr-un compresor și un încălzitor.

Amoniacul lichid pentru completare se utilizează ca reflux în vîrful absorberului. Bioxidul de carbon format în reactor este îndepărtat din absorber ca un curent lateral, format din carbonat de amoniu relativ concentrat, care poate fi utilizat într-o instalație de uree sau în alte scopuri.

În fundul absorberului rămîne o soluție diluată de carbonat de amoniu, care se trimite în sistemul de răcire bruscă pentru completarea soluției-mame recirculate.

Pentru purificarea melaminei, produsul obținut de la cristalizarea prin expansiune se dizolvă în apă, la presiunea atmosferică. Soluția se trece printr-un filtru de limpezire, și apoi se introduce în sistemul de cristalizare cu vid în două etape.

Melamina pură din suspensie se recuperează prin trecere peste o centrifugă continuă, unde cristalele se spală cu apă și se descarcă într-un uscător continuu. Melamina uscată se macină pînă la dimensiunea dorită a particulelor și se transportă la magazie, unde se ambalează.

Părțile din utilaj care sînt în contact cu produsul sînt confecționate din oțel inoxidabil, pentru a se împiedica impurificarea cu fier.

2. *Procedeul ÖSW*

Österreichische Stickstoffwerke A. G. (OSAG) a elaborat un procedeu industrial continuu, în două trepte, de obținere a melaminei din uree, pe baza experienței dobîndite în încercările efectuate cu ajutorul unei instalații-pilot de 400 t/an [9, 10, 12, 13, 15, 17, 18—21]. Schema tehnologică se prezintă în figura 3. Granulele de uree se cîntăresc și se transportă pneumatic cu ajutorul amoniacului gazos la vasul de descompunere (sau baterie de vase), rezistent la abraziune, care conține un strat fluidizat necatalitic, menținut

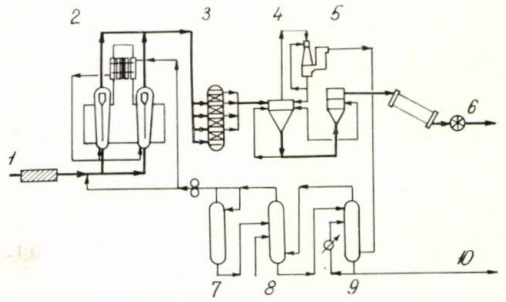


Fig. 3. Procedeul ÖSW:
1 — uree; *2* — reactorul de descompunere; *3* — reactor; *4* — răcire bruscă; *5* — scruber; *6* — melamină pură spre ambalare; *7* — uscător cu amoniac; *8* — completare cu amoniac lichid; *9* — absorber de bioxid de carbon; *10* — soluția de carbonat de amoniu spre instalația de uree sau îngrășămînt.

printr-o construcție specială a cuptorului de radiație la temperatura de 350°C. Fluidizarea se realizează prin introducerea amoniacului gazos, care este încălzit în secția de convecție a cuptorului pînă la temperatura stratului. Eficiența ridicată a combustibilului este menținută prin această formă de recuperare a căldurii. Temperatura de la peretele vasului de descompunere nu trebuie să depășească anumite valori, pentru a nu se produce nitrurarea suprafeței interioare cu amoniac. Dacă temperatura este bine controlată, reacția este aproape stoichiimetrică.

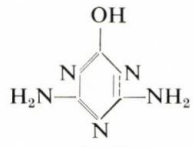
Cînd temperatura scade, au loc suprarăciri locale în stratul fluid, ceea ce dă naștere la reacții parțiale. La scăderea temperaturii sub 260—270°C, principalul subprodus este acidul cianuric, care se convertește peste catalizator în melamină. Se admite o mică cantitate din acest acid în gazele de descompunere. Sub 260°C, substanțele care se formează nu pot fi descompuse termic decît la temperaturi înalte. Din aceste motive se evită astfel de accidente, prin asigurarea unui transfer de căldură în stratul fluidizat.

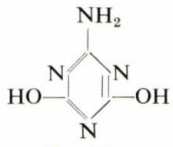
Formarea melaminei din acid izocianic peste stratul fix de catalizator este instantanee.

Randamentul este optim, cînd vaporii conțin 10—15% acid izocianic. Vaporii care vin de la vasul de descompunere a ureii sînt răciți la temperatura de 320°C, pentru a permite căldurii exotermice de formare a melaminei să fie absorbită de gazele de reacție. Temperatura se ridică la 400—450°C și se controlează riguros, pentru a se asigura o conversie suficientă și a se împiedica formarea de substanțe nedorite (melam, melem). Reacția are loc în condiții adiabatice.

Temperatura catalizatorului se controlează prin variația acidului izocianic din gazul de alimentare. Din cauza temperaturii mari a catalizatorului, melamina formată sublimă. Gazele de reacție ieșite din reactorul catalitic, care conțin amoniac, bioxid de carbon, melamină și cantități mici de acid izocianic nereacționat, sînt răcite brusc prin contactul direct cu apa, care are scop împiedicarea reacțiilor secundare de formare a unor subproduse nedorite. Dacă vaporii de apă calzi sînt în contact cu melamina gazoasă timp îndelungat, o parte din ea hidrolizează formînd amelină și amelidă, care impurifică produsul, fiind

necesară o purificare prin recristalizare din soluții alcaline:


Amelină


Amelidă

Din cauza solubilității sale mici, melamina rămîne suspendată în apă, putînd fi separată prin centrifugare. După spălare cu apă și uscare, este măcinată, obținîndu-se o pulbere fină, care este trimisă la depozitare și ambalare. Melamina obținută are o puritate de 99,9%. Randamentul raportat este de 85—95%.

O parte din filtratul din centrifugă se recirculă la secția de răcire bruscă, în timp ce altă parte se evacuează. Gazul rezidual de la răcirea melaminei, saturat cu vapori de apă, avînd o temperatură de circa 70°C, format în cea mai mare parte din apă, se condensează și se saturează imediat cu amoniac. Soluția amoniacală se trece prin două coloane cu umplutură în contracurent cu gaz, unde bioxidul de carbon este absorbit. Amoniacul cu cantități mici de apă iese pe la vîrful celei de-a două coloane și este spălat cu amoniac lichid anhidru, apoi este comprimat și trimis la instalația de melamină. Amoniacul uscat este recirculat în instalația de melamină, iar condensatul este returnat la absorbția bioxidului de carbon.

Produsul rezultat din procesul de separare este o soluție de carbonat de amoniu, ce poate fi întrebuințată pentru obținerea sărurilor de amoniu, a ureii sau a amoniacului pur. Alegerea acestor soluții depinde de condițiile locale.

Realizatorii procedeului pretind că problemele de coroziune au fost rezolvate prin utilizarea de oțeluri inoxidabile, aluminiu, materiale plastice și ceramică.

Descompunerea ureii se face într-un utilaj construit dintr-un material special, restul instalației fiind din oțel moale. Nitrurarea pereților vasului de reacție de către amoniac se împiedică prin placări potrivite sau prin tratarea suprafeței.

Licența acestui procedeu a fost vîndută unor firme constructoare [22, 23], care oferă instalații la capacități de 3 000—5 000 t/an, cu unele modificări constructive și tehnologice.

3. *Procedeul Chemico*

Procedeul firmei Chemical Construction Co [13, 15, 24—30] constă din transformarea ureii în două trepte, în prezența unui catalizator. În prima treaptă se introduce ureea într-un vaporizator, unde cu ajutorul unei serpentine încălzite, se evaporă la temperatura de 250°C și la o presiune de 0,7—1,5 at, într-o primă zonă de reacție. Reactorul are o înălțime de circa 5 m și diametrul interior de circa 3 m. Ureea evaporată împreună cu amoniacul gazos trec într-un convertizor peste un strat de alumină activă. Efluentul gazos menține în stare fluidă alumina, a cărei temperatură este de 250°C. După ce străbat un distribuitor de căldură, amoniacul gazos și ureea gazeificată intră în cea de-a doua parte a reactorului, unde are loc convertirea la melamină. Cea de-a doua parte a reactorului conține, de asemenea, alumină activă, a cărei temperatură atinge 400°C.

În urma reacției exoterme se formează melamina, care se condensează într-un condensator special proiectat, de unde se trece într-o suspensie apoasă.

Evaporarea ureii poate avea loc după cum s-a arătat, pe alumină activă, sau cu ajutorul altor materiale poroase capabile să nu provoace descompunerea ureii chiar la temperaturi de evaporare de 230—300°C.

Ca mediu de transfer de căldură între cele două trepte ale procesului se utilizează un amestec de săruri sau Dowterm, pentru gazeificarea ureii în prima treaptă. În a doua treaptă, sistemul adiabatic se realizează prin adăugare de uree topită.

Suspensia de melamină se separă de gazul rezidual, se centrifughează, se spală și se usucă.

Gazul care iese de la separatorul de melamină se spală într-un turn, unde se obține o soluție de carbonat care se trimite la o instalație de uree, iar excesul de amoniac gazos, supus unei ușoare presiuni, se recirculă în prima parte a instalației de melamină. Randamentul este de 95%, iar puritatea melaminei este de peste 99%.

C. Considerații economice

Procedeele de obținere a melaminei din uree la presiuni reduse prezintă o serie de avantaje față de metodele care folosesc presiuni înalte.

La procedeele care folosesc presiuni înalte se formează substanțe cu o puternică acțiune corosivă, cum ar fi complecși ai acidului cianic, ceea ce necesită un control riguros al procesului, purificarea melaminei prin recristalizări și utilizarea de materiale de construcție speciale scumpe (oțeluri speciale, titan etc.).

Noile procedee, care lucrează la presiuni reduse, utilizează, materiale de construcție ieftină (oțel carbon), cu excepția unor părți din utilaj, care necesită materiale mai scumpe.

Procedeele care folosesc pentru fabricarea melaminei o singură treaptă (BASF), prin intermediul acidului izocianic și al cianamidei (ecuațiile 2, 3, și 4), utilizează căldura eliberată la formarea melaminei (ecuațiile 3 și 4), la vaporizarea ureii (ecuația 2). În acest caz, consumul specific de energie este mai mic decît la procedeele în două trepte. Pe de altă parte, la procedeele în două trepte s-a dovedit că dacă descompunerea ureii are loc în patul fluidizat format dintr-un material inert, catalizatorul este mai puțin solicitat. În acest stadiu nu se produce conversia la melamină, deoarece particulele solide acționează la transferul mare al mediului, cu transformarea ureii în produse gazoase.

În toate cazurile, randamentele pot varia între 85 și 95%, în funcție de durata utilizării catalizatorului.

Pentru o instalație de melamină de 10 000 t/an, după procedeul ÖSW, se estimează [15] un cost de 4,8 mil. dolari. În aceste calcule s-au exclus fazele de recuperare a gazelor de evacuare, dar s-a inclus o taxă pentru folosirea brevetului. Costul ureii s-a socotit la 98,2 dolari/t, iar pentru produsele secundare s-au calculat următoarele prețuri: 61,6 dolari/t amoniac, 28 dolari/t CO_2. Amortizarea se consideră de 10%, iar dobînzile de 5% din cheltuieli.

Firma „Chemico" [15, 24] pretinde pentru o instalaţie de 10 000 t/an melamină un preţ de 5 mil. dolari.

Preţul de cost al melaminei după acest procedeu revine la 224 dolari/t, socotindu-se tona de uree la 44,8 dolari, iar de produse de recirculare la jumătate din costul materiei prime. Aceste cifre s-au luat dintr-un calcul comparativ pentru procedeul ÖSW, la care costul ureii s-a estimat la 144 dolari/t, iar preţul produselor secundare la 78,4 dolari/t. Din calcul a reieşit că preţul de cost al melaminei revine la 224 dolari/t. Din punctul de vedere al costurilor şi al operaţiilor, cele două procedee se apropie.

Aceste preţuri se realizează numai în cazul cînd instalaţia de melamină este legată de o instalaţie de uree, pentru circularea unor gaze nereacţionate (amoniac şi bioxid de carbon).

Procedeul BASF, în afară de un consum de energie mai scăzut mai prezintă avantajul eliminării operaţiei de separare şi de uscare a gazului rezidual.

În momentul de faţă, după numărul de instalaţii în curs de construcţie în diferite ţări se pare, că procedeele de obţinere a melaminei din uree la presiune scăzută cîştigă teren [31].

Bibliografie

1. * * * În: Brevet Anglia 583404, C.A. 41, 1947, p. 2 756.
2. * * * În: Brevet Anglia 598175 C.A. 43, 1949, p. 693.
3. * * * În: Brevet S.U.A. 2566223 C.A. 46, 1952, p. 2 585.
4. * * * În: Brevet S.U.A. 2566227 C.A. 46, 1952, p. 2 585.
5. * * * În: Brevet S.U.A. 2567231 C.A. 46, 1952, p. 2 585.
6. * * * În: Brevet S.U.A. 2649466 C.A. 47, 1953, p. 559.
7. Süszer, A., Harati, I. şi Rădulescu, R. În: Rev. Chim. **9**, 1958, p. 509.
8. Mihailov, M. şi Alaminov, H. În: Himiceskaia promîşlenosti **5**, 1961, p. 319.
9. * * * În: Nitrogen, 10 martie 1961, p. 40; 24 iulie, 1963, p. 48.
10. Schmidt, A. În: Chem. Ing. Technik, **38**, nr. 11, 1966, p. 1 140.
11. Schwarzmann, M. În: Hydrocarbon Processing, **48**, nr. 9, 1969, p. 184.
12. Schmidt, A. În: Hydrocarbon Processing, **45**, nr. 11, 1966, p. 146.
13. * * * În: Nitrogen, **53**, 1968, p. 31.
14. Hemprecht, G. şi Schwarzmann, M. În: Chem. Ing. Technik, **40**, nr. 9–10, 1968, p. 462.
15. Tihonova, R. A. şi Morozova, S. F. În: Himiceskaia promîşlenosti za rubejom, **2**, nr. 50, 1967, p. 25.
16. * * * În: Hydrocarbon Processing, **46**, nr. 11, 1967, p. 201.
17. * * * În: Hydrocarbon Processing, **46**, nr. 11, 1967, p. 200.
18. * * * În: Prospect UHDE.
19. * * * În: Chemical Week, **12**, nr. 98, 1966, p. 87.
20. * * * În: Chem. Eng. **72**, nr. 21, 1965, p. 180.
21. * * * În: Nitrogen, **40**, 1966, p. 41.
22. * * * În: Chemical Age, **95**, nr. 2 431, 1966, p. 252.
23. * * * În: European Chemical News **9**, nr. 212, 1966, p. 4.
24. * * * În: European Chemical News **10**, nr. 235, 1966, p. 36.
25. * * * În: Chemical Week, **98**, 12, 1966, p. 87.
26. * * * În: Chemical and Eng. News **44**, nr. 28, 1966, p. 22.
17. * * * În: Chemical and Eng. News **44**, nr. 29, 1966, p. 19.
28. * * * În: Patent Canada 737475; 737476.
29. * * * În: Patent S.U.A. 3095416; 3158611.
30. * * * În: Chem. Ind. **22**, nr. 1, 1970, p. 14.
31. * * * În: European Chemical News **16**, nr. 409, 1969, p. 42.

✧ ✧ ✧ SCURTE COMUNICĂRI ✧ ✧ ✧

K. Breckner: **Un nou sistem de dozare automată pentru componenţi lichizi**

Pentru dozarea componenţilor lichizi, industria dispune la ora actuală de o multitudine de aparate şi de sisteme, ca, de exemplu: contoare volumetrice şi de viteză de diferite tipuri, rotametre, pompe de dozare, celulă de cîntărire cuplată la cîntare automate etc.

Toate aceste aparate şi sisteme prezintă, pe lîngă avantajele lor indiscutabile, marele dezavantaj că părţile lor vitale sînt expuse, în general, direct acţiunii lichidului care se dozează, ceea ce în cazul fluidelor corosive atît de des folosite în chimie, scurtează mult durata lor de funcţionare, complică şi scumpeşte aparatul şi întreţinerea lui, îngustează mult domeniul de aplicabilitate sau face chiar imposibilă folosirea lor. La acestea se mai adaugă preţul ridicat şi greutăţile deosebite de procurare fiind din import.

Sistemul de dozare realizat şi experimentat cu succes înlătură aceste dezavantaje, întrucît părţile lui componente cele mai importante nu sînt expuse componenţilor care se dozează, iar sistemul în ansamblu poate fi construit integral cu mijloace din ţară.

Sistemul foloseşte dozarea volumetrică într-un vas calibrat, bazat pe măsurarea nivelului pe cale pneumatică. Cunoscîndu-se echivalenţa dintre înălţimea lichidului din vasul de dozare şi cantitatea de lichid corespunzătoare, se fixează după tabele, grafice sau direct la aparatul care măsoară nivelul, valoarea prescrisă a nivelului, deci a cantităţii de lichid menită să fie dozată.

Cu ajutorul unei scheme electrice adecvate se comandă deschiderea (pornirea) şi închiderea (oprirea) într-o ordine utilă a unor elemente de execuţie (ventile pneumatice, ventile electromagnetice, pompe electrice etc.), montate pe intrarea în, respectiv ieşirea din, vasul de dozare (fig. 1).

Descrierea aparatelor componente ale sistemului

1. *Sistemul de măsurare a nivelului*

Sistemului de măsurare a nivelului i se cere o precizie cît mai mare şi un preţ cît mai scăzut, întrucît prima însuşire este hotărîtoare asupra preciziei dozării, iar a doua însuşire asupra preţului sistemului de dozare în ansamblu. O îmbinare armonioasă a celor două însuşiri o oferă măsurarea nivelului prin presiune hidrostatică, folosind metoda insuflării cu un gaz (aer, azot etc.), avînd la bază relaţia:

$$p = \gamma \cdot H,$$

în care:

- p este presiunea hidrostatică care se măsoară;
- γ — greutatea specifică a lichidului din vasul de dozare;
- H — înălţimea nivelului din vasul de dozare.

Dacă se consideră γ constant, rezultă $p = K \cdot H$, adică presiunea hidrostatică este proporţională cu nivelul.

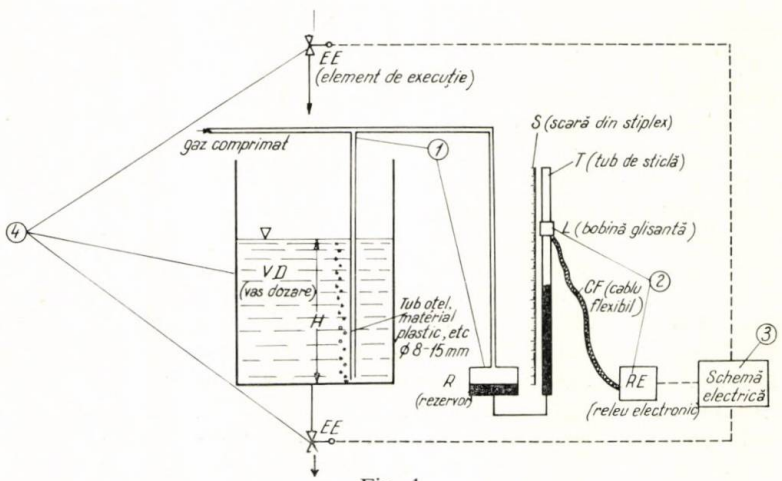


Fig. 1.

Aparatul primar pentru măsurarea nivelului, care este, după cum s-a văzut, un simplu tub scufundat în lichid şi insuflat cu gaz comprimat trimite impulsul la aparatul secundar pentru măsurarea nivelului care are un rezervor (R) şi un tub (T) vertical sau înclinat, montat pe o placă de styplex cu scară (S) gradată în mm sau direct în unităţi de volum (litri). Rezervorul şi tubul sînt umplute pînă la reperul „0" (zero) al scării cu un lichid manometric oarecare (mercur, apă etc.).
Precizia maximă de măsurare a nivelului, deci implicit şi precizia maximă de dozare, se obţine în cazul dozării unui component cu densitate cît mai constantă şi mare, dozat într-un vas cu diametrul mic, folosindu-se un lichid manometric cît mai uşor. Întrucît densitatea lichidului care se dozează este dată, pentru creşterea preciziei de dozare se intervine asupra celorlalte cauze care determină creşterea ei, în funcţie de necesităţi şi de posibilităţi.

2. *Sistemul de fixare a valorii prescrise*

Acest sistem este format dintr-o bobină glisantă, montată concentric pe tubul T al aparatului de măsurat nivelul, bobină care se poate fixa la orice reper al scării S cu ajutorul unei cleme. Bobina este legată cu ajutorul unui cablu ecranat flexibil CF la un releu electronic RE (fig. 1). Releul electronic (fig. 2) este un oscilator cu două circuite oscilante:
— un circuit oscilant în grilă;
— un circuit oscilant în anod.
Primul circuit oscilant se compune din bobina L şi condensatorul semivariabil C, iar al doilea circuit oscilant este format din inductanţa L_1 şi condensatorul semivariabil C_3. Cele două circuite oscilante sînt acordate să lucreze în rezonanţă.
La un dezacord al bobinei L cauzat de intrarea coloanei de lichid manometric (mercur sau alt lichid manometric pe suprafaţa căruia însă trebuie să se afle un plutitor cu însuşiri corespunzătoare) în bobină, oscilatorul iese din rezonanţă, iar prin circuitul anodic va trece un curent mare, care acţionează releul electromagnetic montat în acest circuit.
Contactele normal-închise şi normal-deschise ale acestui releu sînt intercalate într-o schemă electrică adecvată, cu ajutorul căreia se comandă procesul de dozare.

3. *Schema electrică*

Schema electrică conţine relee de diferite tipuri, butoane, comutatoare, becuri de semnalizare etc., combinate în aşa fel, încît să asigure în ultimă instanţă cantitatea de lichid care urmează să fie dozată prin acţionarea la momentul potrivit a unor elemente de execuţie corespunzătoare.

4. *Vasul de dozare şi elementul de execuţie*

Vasul de dozare este un vas calibrat, confecţionat dintr-un material rezistent la acţiunea componenţilor cu care intră în contact. Deşi poate avea forme şi dimensiuni diferite, se recomandă folosirea unor vase cilindrice, cu diametru cît mai mic, întrucît prima condiţie uşurează mult calcularea tabelelor de echivalare între înălţime şi volum sau gradarea mai uşoară, direct în unităţi de volum, a scării gadate S iar a doua condiţie favorizează precizia de dozare.
Elementul de execuţie prezentat convenţional în figura 1 prin simbolul unui ventil, poate fi un ventil pneumatic, un ventil electromagnetic, o pompă acţionată electric etc.
Folosirea uneia dintre acestea sau a unei combinaţii între ele depinde de problema concretă care trebuie rezolvată, de disponibilităţi, preţ etc.; toate însă trebuie să reziste la acţiunea componenţilor care trec prin ele şi trebuie să se închidă (oprească) cît mai rapid, pentru a nu da erori la dozare.

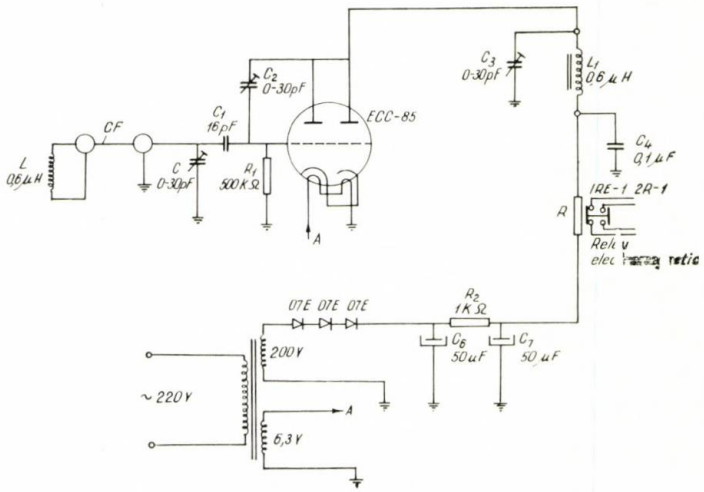
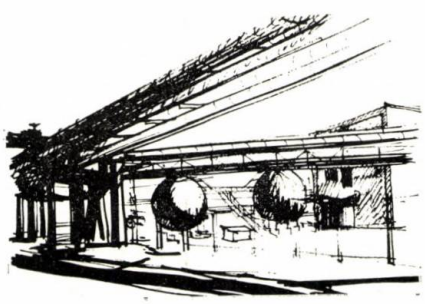


Fig. 2.

1. Hengstenberg, J., Sturm, B. şi Winkler, O. Messen und Regeln in der Chemischen Technik, Springher, 1964, p. 379—416, 421—462.
2. Ceauşelu, C. Sisteme automate de cîntărire şi dozare. Sinteză documentară. Institutul central de documentare tehnică, 1969.
3. Härig, H. Die Messung von Flussigkeitsständen in Behältern. Seria de cărţi A.W.G., nr. 124, A. W. Geutner. Stuttgart.



S. Mager

REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ

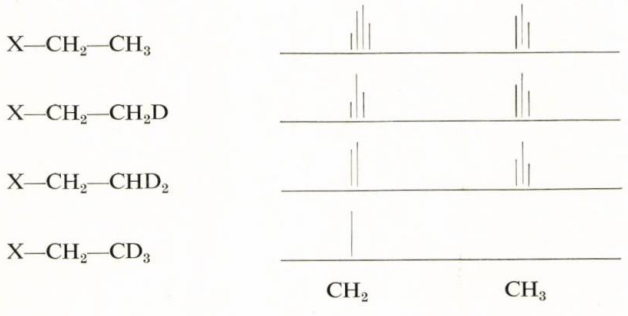
APLICAȚII ÎN CHIMIA ORGANICĂ. IV*

10. Simplificarea spectrelor RMN complexe. Marcarea cu deuteriu și dubla rezonanță

Datorită cuplărilor spin-spin posibile între protonii aflați în moleculă la distanțe sau în configurații favorabile apariției acestui fenomen, spectrele RMN pot deveni uneori atît de complexe, încît survin reale dificultăți în interpretarea lor. Este de aceea extrem de eficace utilizarea substituției izotopice cu deuteriu (marcarea cu deuteriu) sau a dublei rezonanțe, procedee care duc la o simplificare considerabilă a spectrelor RMN și, implicit, la facilitarea interpretării acestora.

Marcarea cu deuteriu duce la simplificarea spectrelor RMN, datorită faptului că, momentul magnetic al deuteronului fiind mult mai mic decît al protonului, deuteronul absoarbe la cîmpuri mult mai înalte și nu dă deci semnale în domeniul cîmpurilor utilizate în rezonanța magnetică protonică. Pe lîngă aceasta, cuplajul său cu protonul este slab, astfel încît nu poate despica semnalele acestuia, ci doar să le lărgească puțin. Acest efect poate fi și el suprimat prin tehnica dublei rezonanțe.

Înlocuirea unui proton printr-un deuteron are așadar ca efect dispariția din spectrul RMN atît a semnalului acelui proton, cît și a despicării pe care acela o provoacă asupra semnalelor altor protoni. Comparînd spectrele schematizate de mai jos, se observă cu ușurință acest fapt.



Marcarea cu deuteriu poate fi utilizată pentru precizarea poziției unor protoni, observînd dispariția unui anumit semnal atunci cînd un proton cu o anumită localizare este înlocuit cu deuteriu.

Dubla iradiere (dubla rezonanță) duce la simplificarea spectrelor prin *decuplarea* spinilor protonilor, adică prin transformarea multipleților în singleți.

Decuplarea spinilor se poate înțelege cu ușurință, reamintind cauza despicării spin-spin, care nu este alta decît interacțiunea dintre spinii a doi (sau a mai mulți) protoni care pot avea unul față de altul orientări paralele sau antiparalele. Pentru ca despicarea să fie observabilă, este însă necesar ca protonul (protonii) care o provoacă să se mențină un timp suficient de lung în cadrul unui aranjament într-o anumită stare de spin (de exemplu ↑↓ sau ↑↓↑). Dacă aranjamentele de spin se schimbă cu o frecvență ce depășește cu mult valoarea constantei de cuplare J dintre protonii în cauză, protonii grupei care suferă despicarea vor resimți acțiunea unui cîmp reprezentînd media aranjamentelor de spin, astfel încît va rezulta o singură linie de absorbție. Are loc, prin urmare, o decuplare a spinilor.

Practic, decuplarea se realizează prin tehnica dublei rezonanțe (dublei iradieri), care constă în iradierea concomitentă a probei cu două radiații electromagnetice cu frecvențele ν_1 și ν_2, care reprezintă frecvențele de rezonanță pentru cele două nuclee cuplate. Dacă, de exemplu, se observă că o linie de absorbție a unui proton este despicată într-un dublet de un nucleu de P vecin ($I = 1/2$), se poate reduce timpul de existență a nucleului P într-o stare de spin (se realizează tranziții rapide între cele două stări de spin), iradiind proba cu o radiație cu frecvența ν_2, egală cu frecvența de rezonanță pentru atomul de P. Detectorul fiind acordat pentru frecvența ν_1 (frecvența de rezonanță a protonului), nu va înregistra nici un maxim pentru nucleul căruia îi corespunde frecvența de rezonanță ν_2. În același timp, datorită tranzițiilor rapide între stările spinului nucleului de P, protonul nu va resimți decît o influență medie a orientărilor, astfel încît are loc decuplarea nucleelor, evidențiată prin contopirea dubletului într-un singur singlet.

În cadrul unui spectru de mare complexitate, se poate supune pe rînd fiecare grupă de protoni dublei rezonanțe, astfel încît despicarea provocată de protonii grupei dublu iradiate asupra celorlalți este anulată și structura de multiplet este considerabil simplificată. Notînd de fiecare dată ce multipleți se contopesc, se poate deduce cu ușurință care grupări sînt direct cuplate cu cea dublu iradiată.

III. ANALIZA CHIMICĂ PRIN TEHNICA RMN

Tehnica spectroscopiei RMN este extrem de mult utilizată în chimia organică pentru stabilirea structurii substanțelor organice, în studii legate de fenomenul schimbului de hidrogen și de cinetica acestuia, în probleme de analiză conformațională, în studierea mersului unei reacții chimice, a asociațiilor moleculare formate prin intermediul legăturilor de hidrogen etc.

* Nota III. Revista de chimie 22, nr. 2, 1971, p. 107.

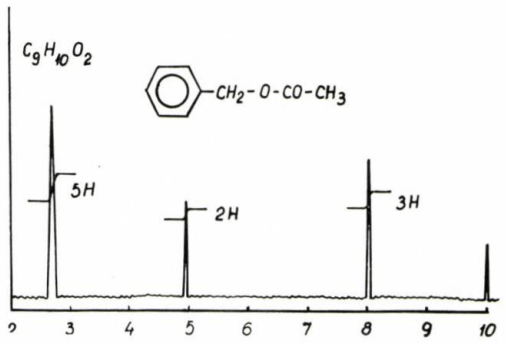


Fig. 31. Spectrul acetatului de benzil.

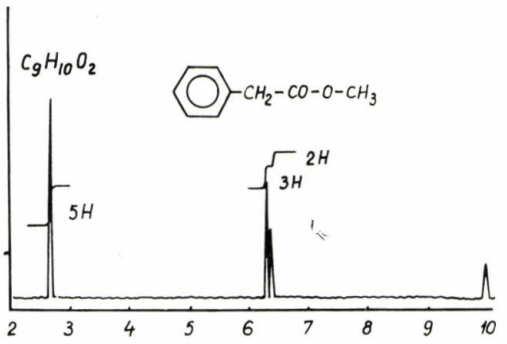


Fig. 32. Spectrul fenilacetatului de metil.

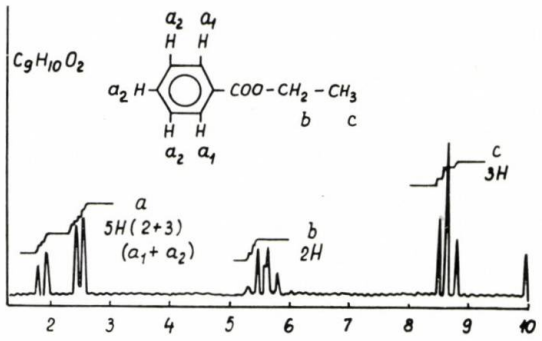


Fig. 33. Spectrul benzoatului de etil.

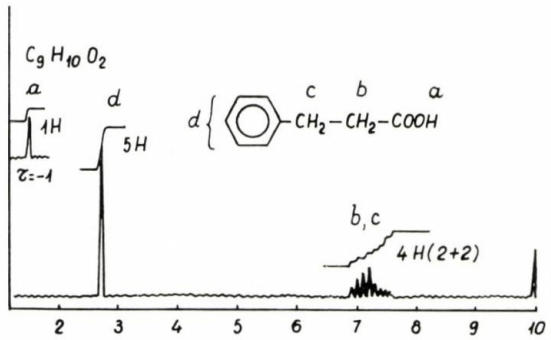


Fig. 34. Spectrul acidului β-fenilpropanoic.

1. Stabilirea structurii substanțelor organice

Parametrii care dau cele mai importante indicii în stabilirea structurii moleculare sînt: *valorile* τ (sau δ) *ale deplasării chimice*, care indică tipul de protoni (alchilic, acetilenic, vinilic, aromatic, benzilic etc.), *intensitatea relativă a semnalelor*, care indică numărul protonilor echivalenți, și *existența multipleților*, care dă indicații referitoare la vecinătatea grupurilor de protoni echivalenți (din spectru se recunosc cu multă ușurință constelațiile $CH_3—CH_2—$, $—CH_2—CH_2—$, $—CH_2—CH—CH_2—$, $(CH_3)_2CH—$ etc.).

Cele patru spectre (fig. 31, 32, 33, 34) prezentate mai jos, care aparțin toate unor substanțe cu aceeași formulă brută ($C_9H_{10}O_2$), ilustrează în mod elocvent eficacitatea utilizării spectroscopiei RMN în elucidarea structurii substanțelor organice.

Pentru toate spectrele, cu ajutorul integratorului electronic s-a stabilit înălțimea maximelor (suprafața de sub maxim) și s-a calculat numărul de protoni echivalenți.

Valoarea deplasării chimice (tabela 1) și intensitatea semnalelor indică în toate cele patru cazuri existența în moleculă a cinci protoni aromatici. În cazurile în care catena laterală se leagă prin intermediul grupării $—CH_2—$, toți cei cinci protoni aromatici sînt echivalenți (tabela 3) și, în consecință, se obține un singur semnal (singlet) la valoarea $\tau = 2{,}8$. Legarea prin intermediul grupării —COO— duce la diferențierea protonilor din pozițiile orto-față de meta- și para- (pentru orto: $\tau = 1{,}8$; pentru meta $\tau = 2{,}6$ și pentru para $\tau = 2{,}5$). Diferența dintre protonii aromatici din meta- și para- este atît de mică, încît practic apare doar un cuplaj între două categorii de protoni (a_1 și a_2), concretizat prin apariția celor două dublete la valorile $\tau = 1{,}8$ și $\tau = 2{,}5$ și cu raportul intensităților 2 : 3.

În cazul primelor două spectre, neobservîndu-se nici un fel de cuplaj, rezultă că grupările $—CH_2—$ și $CH_3—$ prezente în moleculă sînt separate între ele de către atomi de C și O, care sînt prezenți în moleculă (conform formulei brute), dar care neavînd spin (I = O) nu dau nici un fel de semnal în spectru. Cunoscîndu-se pentru primul caz din tabele valoarea deplasării chimice a protonilor din gruparea $R—O—CO—CH_3$ ($\tau = 8$), iar pentru al doilea valorile $\tau = 6{,}37$, pentru $—CH_2—COOR$, și $\tau = 6{,}3$, pentru $R—COOCH_3$, se deduce cu ușurință formula structurală a substanțelor reprezentate prin spectrele RMN din figurile 31 și 32.

Pentru celelalte două spectre, se observă cu ușurință modelul de cuplare quartet-triplet aparținînd grupării $—CH_2—CH_3$ (fig. 33) și multipletul din figura 34, datorat imediatei vecinătăți (deplasări chimice puțin diferite pentru protonii c și b) ai celor doi tripleți; se remarcă, de asemenea, absorbția pentru protonul carboxilic în afara scării τ (la valori negative $\tau = —1$).

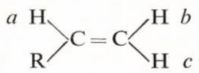
Alte două modele de cuplare sînt reprezentate în figura 35 (*a* și *b*) aparținînd substanțelor izomere cu formula brută C_3H_7Br.

În primul caz se observă apariția multipletului (heptet de tipul 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1) deplasat spre cîmpuri joase, datorită efectului de dezecranare al

atomului de Br puternic electronegativ. Cel de-al doilea caz ilustrează foarte bine diminuarea efectului dezecranant al bromului o dată cu creşterea distanţei la care acţionează.

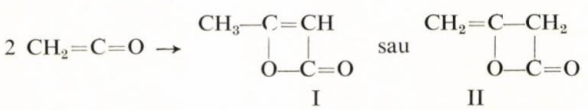
Spectrul din figura 36 ilustrează un model de cuplare concomitentă între trei tipuri de protoni neechivalenţi (cuplaj de tipul AMX), caz în care intervin trei constante de cuplaj: J_{AM}, J_{AX} şi J_{MX} şi apar trei cuartete de tipul 1 : 1 :1 : 1.

Modele similare de cuartete sînt caracteristice şi pentru cei trei protoni vinilici neechivalenţi în cazul structurilor de tipul:



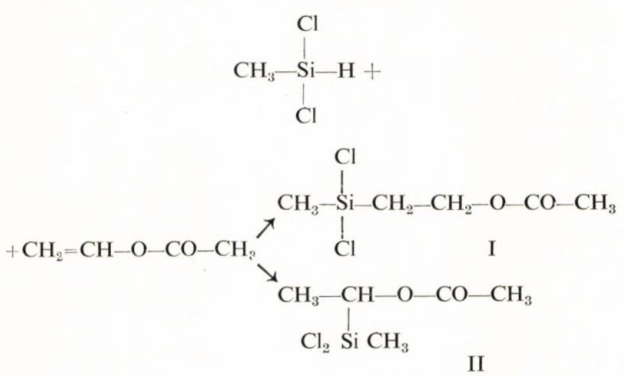
Exemplele simple prezentate mai sus servesc pentru a indica metoda de abordare a problemei atunci cînd se utilizează spectrele RMN în scopuri analitice. Desigur că în cazuri mai complexe utilizarea spectrelor RMN trebuie asociată cu alte metode fizice de determinare a structurii moleculare, cum ar fi spectrometria de masă, spectroscopia U.V. şi mai cu seamă spectroscopia I.R.

Spectroscopia RMN poate fi utilizată şi pentru urmărirea mersului reacţiilor chimice, atunci cînd între substanţele care intră şi care ies din reacţie există diferenţe detectabile în spectrele RMN, sau pentru stabilirea modului în care reacţionează substanţele între ele atunci cînd teoretic ar exista mai multe posibilităţi. Astfel, de exemplu, prin dimerizarea cetenei s-ar putea obţine unul dintre cei doi produşi de mai jos:



Datorită faptului că în spectrul RMN apar două maxime în raportul 1 : 1 (şi nu 1 : 3), se atribuie dicetenei structura II.

În cazul reacţiei de adiţie a metildiclorsilanului la acetat de vinil există, de asemenea, două posibilităţi pentru produsul de reacţie:



În spectrul RMN apar două maxime (singleţi) corespunzătoare la trei protoni şi doi tripleţi (corespunzători la cîte doi protoni) reprezentînd cuplarea între protonii grupării —Si—CH_2—CH_2—O—, astfel încît se poate stabili cu uşurinţă faptul că reacţia de adiţie decurge cu formarea produsului I. Trebuie remarcat faptul că, datorită marei diferenţe de electronegativitate dintre Si şi O, cele două semnale date de

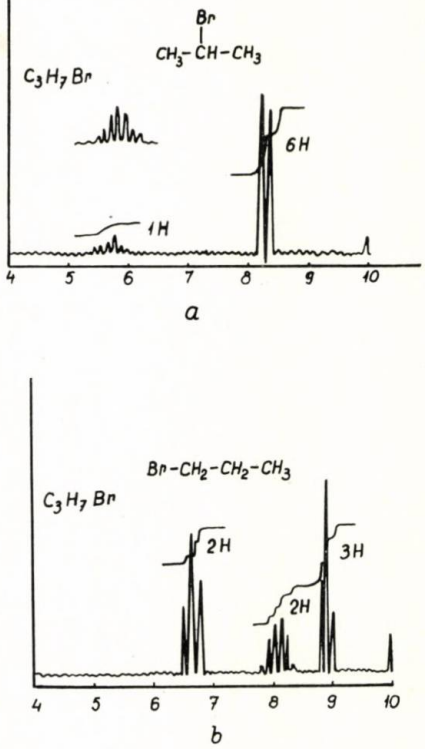


Fig. 35. Spectrul bromurii de izopropil (*a*) şi a bromurii de propil (*b*).

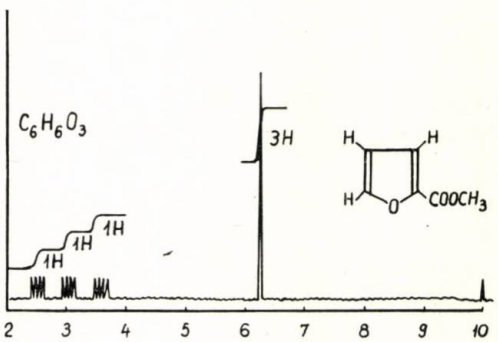
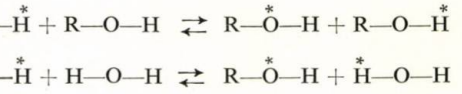


Fig. 36. Spectrul furoatului de metil.

grupările —CH_2— vecine sînt suficient de distanţate pentru a se putea observa cu claritate cei doi tripleţi. (În cazul acidului $C_9H_{10}O_2$ din figura 34 în loc de doi tripleţi distincţi apare un multiplet).

2. Fenomene de schimb protonic

Fenomenul de schimb protonic poate fi cu uşurinţă confirmat prin studii RMN, iar cinetica acestui proces poate fi urmărită prin observarea modificărilor survenite în aspectul spectrelor RMN. Un exemplu tipic îl oferă reacţiile de schimb protonic survenite în cazul alcoolilor, care pot schimba protonul hidroxilic cu unul provenit fie dintr-o altă moleculă de alcool, fie dintr-o moleculă de apă:



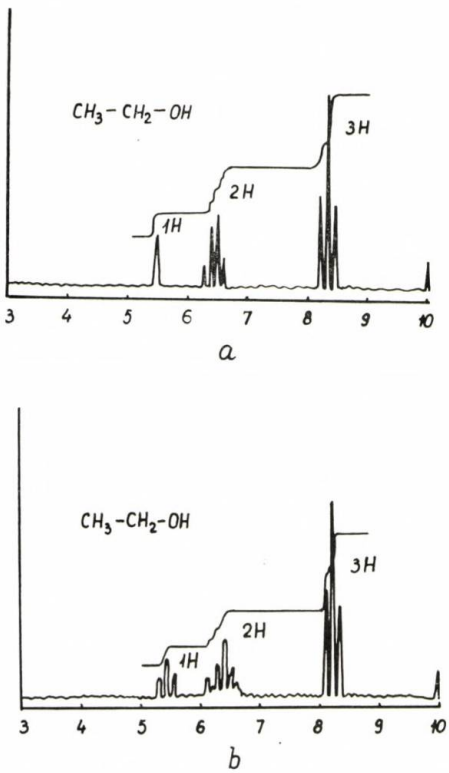


Fig. 37. Spectrul alcoolului etilic obișnuit (*a*) și de înaltă puritate (*b*).

Reacțiile de schimb protonic explică spectrul alcoolului etilic, care în mod normal are aspectul din figura 37 a, surprinzător la prima vedere, deoarece nu prezintă cuplajul așteptat între protonii grupării —CH_2— și protonul grupării —OH situați pe atomi vecini.

Într-adevăr, dacă acest proces de schimb are loc cu o viteză suficient de mare și deoarece protonul care substituie nu mai are în mod obligatoriu aceeași orientare a spinului cu cea a protonului înlocuit (ci una întîmplătoare), rezultă că protonii grupării —CH_2— vor resimți o influență medie a cîmpului provocat de protonul hidroxilic. Datorită procesului de schimb protonic, va avea loc deci o decuplare.

Dacă schimbul protonic este împiedicat printr-o anhidrificare și printr-o purificare riguroasă a alcoolului (îndepărtarea urmelor de H^+ care catalizează reacția de schimb), apare într-adevăr în spectru (fig. 37 b) și cuplarea datorată acțiunii reciproce a protonilor din gruparea —CH_2— și —OH (triplet—cvintet—triplet).

Se poate demonstra teoretic că, pentru o constantă de cuplare J c.p.s., nucleul care produce cuplarea trebuie să fie înlocuit mai rapid decît de $J/2\pi$ ori pe secundă, pentru ca multipletul să fie degenerat într-un singlet. Cum în cazul alcoolului etilic $J \approx 6$ c.p.s., este suficientă o viteză de schimb protonic de unu pe secundă ($6 : 2\ \pi$) pentru a realiza decuplarea. La viteze mai mici, dar apropiate de $J/2\pi$, liniile tripletului —OH încep să se lărgească, la viteza $J/2\pi$ ele sînt atît de largi încît orice urmă de despicare a dispărut, apărînd o singură bandă lată, iar la viteze de schimb ce depășesc mult $J/2\ \pi$, linia largă se îngustează, ajungîndu-se la maximul de rezonanță net din figura 37 a.

Pe baza celor descrise mai sus, se pot studia variațiile vitezelor de schimb protonic cu concentrația și cu temperatura, urmărind schimbările survenite în numărul și în aspectul semnalelor RMN. Se poate urmări astfel cinetica schimbului protonic.

3. Asociații moleculare prin legături de hidrogen

Formarea asociațiilor moleculare prin legături de hidrogen și natura acestora constituie probleme ce pot fi studiate cu ajutorul spectroscopiei RMN, datorită faptului că valorile deplasărilor chimice pentru protonul hidroxilic depind de tăria legăturilor de hidrogen (tabela 4). Într-adevăr, lucrîndu-se în soluții

Tabela 4

DEPLASĂRILE CHIMICE PENTRU PROTONII CE POT FORMA LEGĂTURI DE HIDROGEN

Protoni în:		Deplasarea chimică (τ)
OH din	alcooli	4,5 la 9
	enoli (β dicetone,	
	β cetoesteri)	—6,6
	fenoli	2,9 la 5,8
	fenoli (legătură de H	
	intramoleculare)	—2 la 4,4
	acizi carboxilici	—2 la —0,4
	acizi sulfonici	—1,8 la —1,1
NH_2 și NHR	amine alchilice	5 la 9,4
din	amine arilice	5,3 la 7,1
	amide	2 la 5
SH din	mercaptani	8,4 la 8,8
	tiofenoli	6,4 la 7,2

foarte diluate de solvenți nepolari (de exemplu, CCl_4), pe măsura creșterii diluției și deci a scăderii capacității de formare a legăturilor de hidrogen, valoarea deplasării chimice a protonului hidroxilic se deplasează înspre cîmpuri mai înalte, putînd ajunge pînă la cea caracteristică protonilor metilici ($\tau = 9$). Același lucru se petrece și lucrînd cu probe în stare de vapori. Pe baza celor de mai sus devine posibilă și diferențierea legăturilor de hidrogen intermoleculare și intramoleculare. Ambele sînt dependente de temperatură, valorile τ crescînd o dată cu creșterea concentrației în protoni care nu mai participă la formarea legăturilor de hidrogen. În schimb diluția nu influențează decît asupra legăturilor de hidrogen intermoleculare, ducînd la deplasarea valorilor τ ale protonilor spre cîmpuri mai înalte.

4. Aplicații ale spectroscopiei RMN în analiza conformațională

Pe lîngă fenomenul de schimb protonic care, așa după cum s-a văzut, are ca rezultat (în cazul în care se petrece suficient de rapid) decuplarea protonilor, o altă cauză care poate duce la apariția unor semnale unice reprezentînd protoni în ambianța lor medie este rearanjamentul intramolecular al atomilor unei molecule, ca rezultat al liberei rotații în jurul

legăturilor simple. Este vorba aşadar de luarea în considerare a conformerilor.

De fapt, în cazul luării în discuţie a conformaţiilor etanilor substituiţi sau a ciclohexanilor, care rezultă în urma interconversiunilor de tipul din figura 38, însuşi conceptul de proton echivalent trebuie privit cu mai multă atenţie.

Astfel, de exemplu, prin prisma celor stabilite anterior în legătură cu echivalenţa protonilor, 1,1,2-tricloretanul, posedă doi protoni echivalenţi legaţi de atomul ^{2}C.

Atît în conformaţia I, pe de o parte, cît şi în conformaţiile II şi III (fig. 39) (acestea din urmă reprezentînd antipozi optici, deci posedînd protoni enantiomerici şi fiind egal populate), pe de altă parte, cei doi protoni au ambianţe identice şi vor da un singur semnal. Rotaţia rapidă în jurul legăturii C—C face ca spectrometrul RMN să nu poată surprinde imaginile individuale ale conformerilor (ambianţa perechii de protoni nu este aceeaşi în I şi în II), ci numai o imagine reprezentînd ambianţa medie a protonilor în diversele conformaţii.

În cazul 1,2-diclorpropanului, cei doi protoni „diastereomerici" H_a şi H_b ai atomului de carbon ^{1}C nu sînt echivalenţi în nici una dintre conformaţiile IV, V şi VI (fig. 40) şi nici rotaţia în jurul legăturii C—C nu-i poate face să devină echivalenţi, oricît de rapid ar avea loc aceasta. Cei doi protoni vor da, deci, semnale diferite, cuplîndu-se atît între ei, cît şi cu protonul de la atomul de carbon ^{2}C.

În cazul ciclohexanului, rotaţia în jurul legăturilor C—C provoacă trecerea unei forme scaun în cealaltă şi are ca rezultat transformarea tuturor celor şase protoni ecuatoriali în protoni axiali şi a celor axiali în ecuatoriali. Datorită vitezei mari de interconversiune, toţi cei 12 protoni dau un singur semnal în spectrul RMN, corespunzînd ambianţei medii a protonilor. Efectuînd însă determinări la temperaturi scăzute, la care interconversiunea este mult încetinită, se poate obţine un spectru care să reflecte ambianţele instantanee ale protonilor în fiecare conformaţie scaun. Într-adevăr, în jurul temperaturii de —70°C, singurul maxim net observat la temperatura normală începe să fie despicat în două maxime, care la aproximativ —100°C sînt perfect separate, reprezentînd unul protonii axiali, iar celălalt protonii ecuatoriali. Studiind lărgimea maximului sau fuzionarea celor două maxime, a fost posibil să se calculeze bariera energetică de 11 kcal/mol dintre cele două conformaţii-scaun ale inelului ciclohexanic.

Experimente pe ciclohexani substituiţi, în care interconversiunea este împiedicată, demonstrează că protonii ecuatoriali şi axiali au deplasări chimice diferind între ele pînă la 40 c.p.s., ceea ce dovedeşte că în ciclohexanul nesubstituit interconversia celor două forme-scaun are loc cu o viteză considerabil mai mare decît de 40 de ori pe secundă. În general, cînd rotaţia este considerabil mai rapidă decît diferenţa dintre deplasările chimice (măsurate în c.p.s.) ale celor două tipuri de protoni, apare un singur semnal net situat la jumătatea distanţei dintre cele două deplasări chimice. Pentru viteze net mai mici decît această diferenţă se vor observa două maxime

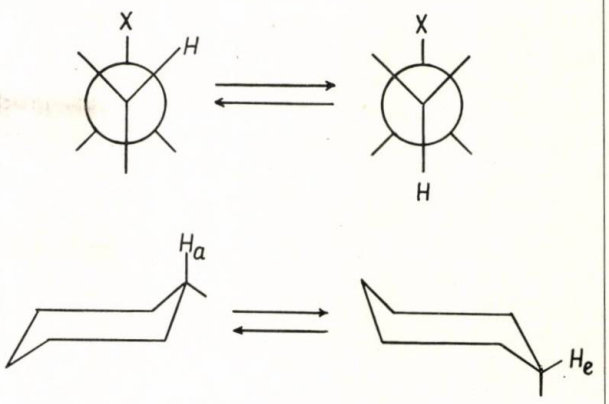


Fig. 38. Conformaţii ale etanilor substituiţi şi ale ciclohexanului.

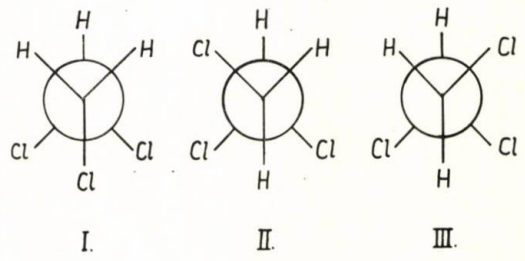


Fig. 39. Conformaţii ale 1,1,2-tricloretanului.

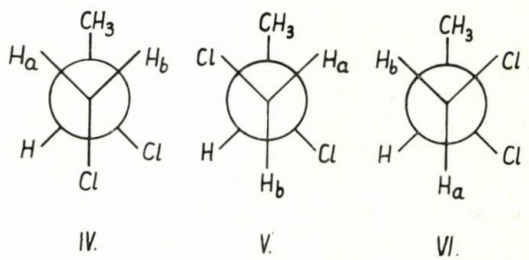


Fig. 40. Conformaţii ale 1,2-diclorpropanului.

nete, iar pentru situaţiile intermediare una sau două maxime lărgite.

În cadrul analizei conformaţionale, spectroscopia RMN oferă posibilitatea determinării populaţiilor relative ale diverselor conformaţii ale moleculelor, mai cu seamă în cazul derivaţilor ciclohexanului, la care barierele de interconversiune sînt, în general, mai înalte. Se face uz pentru aceasta de cele mai importante caracteristici ale spectroscopiei RMN, măsurîndu-se suprafaţa maximelor, deplasările chimice sau constantele de cuplaj.

Suprafeţele relative ale maximelor corespund populaţiilor relative ale conformerilor în care un anumit proton este caracterizat prin ambianţe diferite în conformeri diferiţi. Pentru a identifica semnalul din spectru cu conformaţia corespunzătoare, se face apel la modele conformaţionale în care introducerea unui substituent (de exemplu, *terţ*butilul) asigură preponderenţa într-o conformaţie particulară a moleculei respective. Din studiile întreprinse pe această

cale, s-a ajuns la concluzia că un proton dat absoarbe la cîmpuri mai joase dacă posedă o conformaţie ecuatorială sau, cu alte cuvinte, protonii ecuatoriali sînt mai puţin ecranaţi decît cei axiali.

Deplasarea chimică poate fi şi ea utilizată în analiza conformaţională, deoarece aceasta reprezintă media deplasărilor chimice pentru protonul respectiv în diversele conformaţii. În cazul protonilor ecuatoriali şi axiali, deplasarea chimică va avea valoarea:

$$\tau = N_e \cdot \tau_e + N_a \cdot \tau_a,$$

în care N_e şi N_a reprezintă fracţiile molare ale celor două conformaţii. Desigur, şi în acest caz trebuie determinate valorile deplasărilor chimice pentru conformaţiile individuale, ceea ce se realizează fie cu ajutorul spectrelor la temperaturi joase, fie prin spectrele ciclohexanilor cu substituenţi care ocupă o poziţie bine determinată (*terţ*butilul ocupă întotdeauna poziţie ecuatorială).

Constanta de cuplare între protonii situaţi pe doi atomi de carbon vecini oferă şi ea indicii preţioase în analiza conformaţională, deoarece numeroase studii în clasa derivaţilor ciclohexanului arată că valoarea constantei de cuplare depinde de unghiul diedru dintre cei doi protoni. Valoarea acesteia este de două pînă la trei ori mai mare pentru protonii anti (*a*, *a*) decît pentru cei „gauche" (*a*, *e* sau *e*, *e*).

✦ ✦ ✦ BREVETE ✦ ✦ ✦

Brevet nr. 52 106 Cl.: 12 q, 14/02

Înregistrat: 28.02.1968 C.I.B.: C 07 c
Publicat: 28.II.1970 C.Z.U.:547. 562.1

Titular: **Grupul Industrial de petrochimie-Borzeşti, Uzina de cauciuc sintetic, Oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej**

Autori: ing. Victor Iacob
ing. Ion Anton

Titlul: **Procedeu pentru recuperarea fenolului şi valorificarea hidrocarburilor din produsele secundare rezultate în fabricarea fenolului din cumen**

Invenţia se referă la un procedeu şi o instalaţie pentru recuperarea fenolului şi valorificarea hidrocarburilor (metilstiren şi cumen) din produsele secundare (ape fenolice cu săruri, amestecuri complexe de hidrocarburi cu fenol), rezultate în fabricaţia fenolului prin procedeul cumen.

Se ştie că în procedeul de obţinere a fenolului din cumen rezultă ca produs secundar o cantitate de hidrocarburi (cumen şi metilstiren), care este determinată de condiţiile în care au loc oxidarea cumenului, de gradul de concentrare a hidroperoxidului de cumen şi de condiţiile în care are loc descompunerea hidroperoxidului această cantitate variind între 30—400 kg/t fenol şi avînd o concentraţie în metilstiren cuprinsă între 3—20% şi o concentraţie de fenol de 0,3% pînă la 5—10%.

De asemenea, ca produs secundar rezultă din procesul de obţinere a fenolului din cumen o cantitate de ape fenolice de 0,1—3,0 m^3/t fenol în care concentraţia fenolului este cuprinsă între 0,2 şi 6—8%.

Procedeul conform invenţiei constă în defenolarea amestecului complex de hidrocarburi, prin tratarea succesivă a acestui amestec cu o soluţie de 5—10% hidroxid de sodiu şi apoi cu hidroxid de sodiu solid.

În urma acestei operaţiuni rezultă hidrocarburi cu un conţinut redus în fenol şi fenol recuperat sub formă de fenolat de sodiu, care se utilizează pentru neutralizarea masei de reacţie provenită de la descompunerea cu acid sulfuric a hidroperoxidului de cumen.

Din masa de reacţie, astfel neutralizată, se separă prin decantare, pe de o parte o masă organică, constînd din fenol, acetonă, hidrocarburi şi apă, din care apele fenolice rezultate după separarea fenolului şi acetonei sînt recirculate la neutralizarea masei de reacţie, iar pe de altă parte, ape fenolice, constituite din apă, fenol şi sulfat de sodiu. Acestea în continuare sînt supuse unei operaţiuni de extracţie din care utilizîndu-se ca solvent o parte din hidrocarburile defenolate anterior rezultă ape defenolate, precum şi un amestec de hidrocarburi şi fenol recuperat, care se recirculă la defenolarea hidrocarburilor.

Apele fenolice, rezultate la separarea fenolului şi acetonei din faza organică decantată după neutralizarea masei de reacţie, pot fi introduse direct la extracţie, iar fenolatul de sodiu utilizat pentru neutralizarea masei de reacţie, putînd fi în prealabil supus concentrării, eventual împreună cu apele fenolice rezultate la separarea fenolului şi acetonei din faza organică şi cu adăugarea unei soluţii de 2% NaOH, pentru transformarea în fenolat a urmelor de fenol.

Brevet nr. 52 144

Înregistrat: 17.V.1967 Cl.: 12 g, 4/01
Publicat: 20.III.1970 C.I.B.: B 01 j
Titular: **Uzina Chimică „Dudeşti-Icechim", Bucureşti** C.Z.U.: 54—44

Autori: ing. Vasile Iancu
fiz. Liviu Stănescu
fiz. Peter Fitori

Titlul: **Procedeu de obţinere a catalizatorilor de V_2O_5 pentru oxidarea SO_2**

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a catalizatorilor de V_2O_5 pentru oxidarea bioxidului de sulf.

Procedeul duce la obţinerea unor catalizatori cu activitate catalitică şi stabilitate termică mărită. Suportul (diatonit) supus în prealabil unui tratament chimic cunoscut de activare, se impregnează cu o soluţie conţinînd vanadit de potasiu şi sulfat de potasiu, obţinută prin tratarea cu bioxid de potasiu a sulfatului de vanadil. În scopul asigurării unei rezistenţe mecanice mărite, masa catalitică se usucă înainte de formare pînă la 5% umiditate după care se omogenizează, i se adaugă apă pînă la o umiditate de 18—22%, apoi se formează, se usucă şi se calcinează în curent de aer, în mod cunoscut.

Procedeul, conform invenţiei, permite obţinerea unor catalizatori cu caracteristici îmbunătăţite, după cum urmează:

— grad de conversie, % maximum	98,7;
— greutate volumetrică, g/l	470—530;
— rezistenţă mecanică, kg/cm	7,0—12,8;
— suprafaţă specifică, m^2/g	8—11.

M. Löbel, H. Welther, Rodica Ţincu, Atena Luchian şi Sanda Eana

UNELE PROPUNERI PRIVIND ÎMBUNĂTĂŢIREA PRODUCŢIEI DE UTILAJ CHIMIC

În stadiul actual, dezvoltarea industriei chimice este condiţionată de o serie de factori, a căror simultaneitate a devenit o condiţie sine qua non pentru realizarea unei producţii competitive. Dintre aceştia se apreciază că cei mai importanţi sînt următorii:

— asigurarea de materii prime corespunzătoare din punct de vedere calitativ şi cantitativ şi avantajoase din punct de vedere economic;

— deţinerea unor tehnologii moderne, capabile să asigure prelucrarea materiilor prime în produse competitive din punct de vedere calitativ şi al preţului de cost;

— formarea unor cadre cu pregătire medie şi superioară, care să opereze şi să întreţină instalaţiile în condiţiile unei exploatări optime;

— asigurarea în cadrul sectorului construcţiilor de maşini a unor capacităţi de producţie şi a unui potenţial tehnic corespunzător cerinţelor impuse utilajelor respective de tehnologiile chimice moderne.

Fără a minimaliza rolul major deţinut de primii trei factori în dezvoltarea industriei chimice din ţara noastră, în lucrarea de faţă se propune analizarea unora dintre factorii care pot contribui la creşterea capacităţilor de producţie şi a potenţialului tehnic al uzinelor constructoare de utilaje prin măsuri tehnico-organizatorice corespunzătoare, respectiv fără investiţii suplimentare importante. Deşi faptul poate apărea curios la prima vedere, se apreciază că un prim pas în acest domeniu trebuie făcut pe linia planificării producţiei. În acest sens este de menţionat faptul că cei doi indicatori de plan principali, şi anume volumul producţiei exprimat în tone şi în valori s-au dovedit a fi nestimulativi, generînd uneori unele tendinţe negative în perfecţionarea şi diversificarea producţiei de utilaj chimic. În afara constructorilor de utilaje, la această situaţie au contribuit şi proiectanţii de instalaţii şi utilaje destinate industriei chimice, care au transformat caracterul particular de unicat al multor utilaje într-un adevărat cult, ce a întîrziat foarte mult standardizarea utilajelor uzuale, cu toate implicaţiile pe care acest fenomen le reflectă în preţul de cost, în durata ciclului de fabricaţie şi în capacitatea de producţie a uzinelor constructoare de utilaje.

În situaţia dată, cei doi indicatori de planificare amintiţi prezintă următoarele dezavantaje:

— Tona, ca unitate de planificare a producţiei de utilaj chimic, tinde să canalizeze producţia spre utilaje cu consum mare de metal şi cu o tehnicitate redusă, respectiv cu o manoperă specifică redusă, frînînd astfel tendinţa de asimilare a unor utilaje de complexitate mai mare, adică cu o manoperă specifică mai ridicată. De asemenea, tona, ca unitate de planificare a producţiei, nu constituie un indicator stimulativ pentru reducerea consumului de metal.

— Valoarea producţiei constituie, de asemenea, un element nestimulativ al producţiei de utilaj chimic, datorită faptului că aceasta poate varia pentru un acelaşi efort de muncă între 1 şi 8, în funcţie de calitatea materialului de execuţie impus de beneficiar, situaţie în care, în ultimă analiză, se ajunge la concluzia că valoarea producţiei capătă un caracter de întîmplare, în raport cu efortul direct depus de uzina constructoare de utilaje, şi nu un caracter determinant.

Pentru reducerea investiţiei specifice în industria chimică, în ultimii ani se manifestă tot mai pregnant tendinţa utilizării unor materiale de execuţie a utilajelor cît mai ieftine, cu impunerea unor exigenţe sporite în execuţia şi exploatarea acestora. Or, această tendinţă indiscutabil avantajoasă pentru industria chimică nu este corelată cu cea a realizării unei producţii valorice cît mai mari în construcţia de utilaje, în cadrul aceluiaşi efort de muncă. În acest domeniu trebuie create condiţiile realizării de ambele părţi a unor tendinţe convergente spre un acelaşi obiectiv final, şi anume cel al unei producţii de utilaje cu performanţe tehnice ridicate, la un preţ de cost minim şi cu un ciclu de fabricaţie cît mai scurt. Necesitatea înlocuirii acestor indicatori cu alţii mai reprezentativi şi mai stimulativi a apărut şi în alte sectoare ale industriei constructoare de maşini, în care s-a trecut practic la planificarea producţiei pe unităţi fizice. În cadrul sectorului de utilaj chimic, datorită diversităţii mari de tipodimensiuni şi numărului relativ redus de utilaje standardizate, planificarea producţiei de utilaj chimic în unităţi fizice nu este practic posibilă.

Ca urmare, se propune introducerea, ca instrument de planificare a producţiei de utilaje destinate industriei chimice, a unei singure unităţi convenţionale de planificare, şi anume tona echivalentă.

Pentru crearea acestui nou indicator de planificare a producţiei de utilaj chimic s-a pornit de la următoarele ipoteze:

— indicatorul care reflectă cel mai fidel efortul depus de uzina constructoare în realizarea unui utilaj îl constituie manopera direct consumată;

— manopera specifică consumată diferă de la un utilaj la altul, în funcţie de tipul constructiv al acestuia,

Tabela 1

Nr. crt.	Tipul constructiv	Material de execuție	Greutatea (G), t	Indice de echivalare (k)	Greutatea echivalentă (G_e) t_e
1	Rezervor cilindric orizontal cu funduri bombate	Oțel carbon	4,8	0,815	3,91
2	Schimbător de căldură cu cap fix fără compensator	Oțel carbon	4,0	1,056	4,224
3	Schimbător de căldură cu cap mobil	Oțel carbon	4,0	1,144	4,576
4	Vas cilindric cu amestecător și manta de încălzire	Oțel inoxidabil	2,5	1,934	4,835
5	Vas cilindric cu amestecător și manta de încălzire	Oțel inoxidabil	7,5	1,140	8,550
6	Vas cilindric cu amestecător și manta de încălzire	Oțel inoxidabil	20,0	0,711	14,220
7	Vas cilindric vertical cu fund și capac bombat, fără sistem de încălzire răcire	Oțel carbon	0,6	1,618	0,971
8	Vas cilindric cu manta de încălzire	Oțel carbon	0,6	2,276	1,37
9	Rezervor agabaritic pentru depozitarea produselor petroliere	Oțel carbon	111	0,244	27,10
10	Filtru cu tambur rotativ	Oțel carbon	27,8	0,975	27,10

respectiv de complexitatea utilajelor și, în cadrul aceluiași tip constructiv, în funcție de greutatea utilajului, în sensul că un utilaj cu cît este mai complex și mai mic are o manoperă specifică mai mare, în timp ce un altul, cu cît este mai mare și mai simplu are o manoperă specifică mai mică;

— datorită faptului că, în funcție de tipul constructiv, de materialul de execuție și de greutatea utilajului, cu o aceeași cantitate de manoperă se pot realiza cantități de utilaje diferite, apare necesară introducerea unui indice care să echivaleze raportul dintre greutatea utilajului și efortul necesar realizării acestuia, precum și a unei unități de măsură care să exprime această echivalare.

Pentru utilizarea acestei unități este necesară precizarea următoarelor noțiuni:

— tona echivalentă (t_e), reprezintă cantitatea de utilaj, exprimată în tone, ce se poate realiza cu un volum de manoperă determinat, echivalent cu manopera specifică medie a unei tone de utilaj chimic;

— indicele de echivalare (k) este un coeficient adimensional care reprezintă, pentru un utilaj de un tip constructiv dat, de o greutate dată și cu un material de execuție precizat, raportul dintre manopera specifică pentru utilajul dat și manopera specifică medie a unei tone de utilaj chimic;

— greutatea echivalentă (G_e), exprimată în tone echivalente, reprezintă produsul dintre greutatea (G) a utilajului și indicele de echivalare (k) conform relației:

$$G_e = G \cdot k \qquad (1)$$

Această relație permite exprimarea corect matematică a efortului depus de uzina constructoare la realizarea utilajelor, adică consumul de manoperă directă la un utilaj, indiferent de tipul constructiv, de materialul de execuție și de greutatea acestuia. Pentru a fi și mai expliciți, trebuie precizat că două utilaje de mărimi, tipuri constructive și materiale de execuție diferite, avînd aceeași greutate echivalentă, necesită același efort, respectiv aceeași manoperă totală pentru realizarea lor.

Pentru exemplificare, în tabela 1 se indică, la un număr de 10 utilaje, tipul constructiv, materialul de execuție, greutatea, indicele de echivalare și greutatea echivalentă.

Din examinarea exemplelor expuse se pot desprinde următoarele concluzii:

— indicele de echivalare variază, la o aceeași greutate de utilaj, direct proporțional cu complexitatea utilajelor, respectiv cu tipul constructiv al acestora. Astfel, două schimbătoare de căldură cu fascicul tubular (cazurile 2 și 3), avînd aceeași greutate (4 t), prezintă indici de echivalare diferiți, cel cu cap fix fără compensator avînd un indice de echivalare mai redus decît cel cu cap mobil, datorită complexității și, respectiv, manoperii specifice mai mari a acestuia din urmă;

— pentru un tip constructiv și un material de execuție dat, indicele de echivalare variază invers proporțional cu creșterea greutății utilajului. Astfel, în cazul vaselor cilindrice cu amestecător și manta de încălzire (cazurile 4, 5 și 6), indicele de echivalare scade de la 1,934, pentru un utilaj de 2,5 t, la 0,711, pentru un utilaj de 20 t;

— la o aceeași greutate echivalentă, respectiv la un același efort din partea uzinelor constructoare, greutățile reale ale utilajelor pot diferi foarte mult. Astfel (cazurile 9 și 10), la o greutate echivalentă de 27,10 t_e, se pot realiza, cu un efort egal, fie un rezervor agabaritic pentru depozitarea produselor petroliere cu o greutate totală de 111 t, fie un filtru cu tambur rotativ de numai 27 t. Acest din urmă exemplu, ales intenționat, ilustrează în ce măsură vechiul indicator de planificare, tona, reflecta efortul real al uzinei constructoare, în realizarea utilajelor.

Pentru determinarea indicelui de echivalare k în funcție de tipul constructiv al utilajului, de mărimea acestuia și de materialul de execuție folosit, s-a procedat în modul următor:

S-a clasificat întreaga producție de utilaje realizată pe o perioadă de timp determinată în 54 de grupe, după criteriul constructiv și al materialului de execuție (exemplu: rezervoare cilindrice orizontale cu funduri bombate din oțel carbon, vase cilindrice verticale din oțel inoxidabil prevăzute cu dispozitiv de amestecare și manta de încălzire — răcire, schimbătoare de căldură cu fascicul tubular, cu cap fix din oțel inoxidabil etc.). În cadrul fiecărei grupe s-a pornit de la premisa că indicele de echivalare variază cu greutatea utilajului după o funcție putere de tipul:

$$k = a \cdot G^{-m} \qquad (2)$$

în care a este o constantă ce variază în funcție de tipul constructiv al utilajelor și materialul de execuție

și m este exponentul funcției, care diferă după tipul constructiv și material și trebuie determinat cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate. Folosind pentru determinarea celor 54 de ecuații de tipul funcției (2) valorile caracteristice ale unui număr de peste 3 200 de utilaje, deci în medie circa 60 de utilaje pentru fiecare ecuație în parte, s-a calculat, cu ajutorul unui calculator electronic IBM 360, variația lui k în funcție de G pentru valori variind între 0,01 și 100 t, așa cum rezultă din exemplul din tabela 2, pentru rezervoare orizontale cu funduri bombate din oțel carbon.

Tabela 2

Greutatea utilajului, t	Indice de echivalare, k
0,01	5,77
0,02	4,642
0,03	4,088
0,04	3,735
0,05	3,482
0,06	3,289
0,07	3,133
0,08	3,005
0,09	2,896
0,1	2,802
0,2	2,254
0,3	1,985
0,4	1,813
0,5	1,691
0,6	1,597
0,7	1,521
0,8	1,459
0,9	1,406
1,0	1,36
1,5	1,198
2,0	1,094
2,5	1,02
3,0	0,963
4,0	0,88
5,0	0,821
7,5	0,723
10,0	0,66
12,5	0,616
15,0	0,581
20,0	0,531
25,0	0,495
30,0	0,468
40,0	0,427
50,0	0,398
60,0	0,376
70,0	0,359
80,0	0,344
90,0	0,331
100,0	0,321

Distribuția valorilor reale ale indicelui de echivalare față de cea determinată cu ajutorul funcției (2) este exemplificată în figura 1, pentru rezervoare cilindrice orizontale cu funduri bombate.

Verificarea preciziei valorilor astfel determinate s-a făcut prin simularea aplicării acestei metode pe perioada analizată, respectiv prin compararea manoperei totale efectiv consumate (M_c) pentru cele peste 3 200 utilaje folosite în calcul și suma manoperelor rezultate (M_e) din înmulțirea greutății reale a fiecărui utilaj din cele analizate cu indicele de echivalare (k) și manopera necesară unei tone echivalente, obținîndu-se pe ansamblu o abatere (A) de — 1,8% calculată cu ajutorul relației:

$$A = \frac{M_c - M_e}{M_c} \cdot 100 \qquad (3)$$

Trebuie menționat faptul că lipsa unor tehnologii unitare și a unor norme de timp unitare la uzinele constructoare analizate a dus la situația ca abaterile rezultate pe grupe de utilaje să fie mai mari decît abaterea medie amintită.

Întrucît, însă, abaterile pe grupe au fost de ambele sensuri, acestea s-au compensat pe ansamblu, ajungîndu-se la abaterea medie menționată.

Reluarea acestei analize pe o perioadă de timp mai îndelungată, de ordinul a cîțiva ani, și unificarea timpilor de lucru și a tehnologiilor de fabricație pe repere și subansambluri va duce, fără îndoială, la îmbunătățirea indicilor de corelare determinați și la o apropiere practic totală între manopera planificată cu ajutorul acestora și cea efectiv realizată pentru un număr cît mai mare de cazuri reale, și nu numai pe medie.

Paralel cu creșterea gradului de precizie, prin creșterea numărului de cazuri analizate, se ajunge și la o diversificare mai detaliată a indicilor determinați, precum și la o completare a acestora cu noi indici pentru utilaje noi ce vor fi asimilate pe parcursul perioadei analizate. În concluzie, lucrările efectuate pînă în prezent în acest domeniu trebuie considerate doar ca un început ce poate fi îmbunătățit numai prin aplicare.

În ipoteza luării în calcul și a producției de utilaje de serie a uzinelor analizate, pentru care, de asemenea, s-au determinat indici de echivalare, — care în cazul producției de serie sînt mult mai exacți, iar ca valoare numerică mai mici, — abaterea totală medie pe întreaga producție de utilaj chimic pe perioada analizată, respectiv pentru circa 8 000 de utilaje, reprezentînd peste 25 000 t nu depășește — 0,07%.

Pe baza realizărilor efective și a recalculării producției în tone echivalente s-a determinat volumul producției medii lunare a fiecărei uzini în parte, în tone echivalente, pentru perioada analizată. Dispunînd de indicele de echivalare a utilajelor pe tipuri constructive și materiale de execuție, precum și de volumul producției realizate, se poate trece la aplicarea acestui nou indicator de planificare pentru perioada de timp imediat următoare.

Din analiza comparativă a indicilor de echivalare a utilajelor unicate și a celor de serie, rezultă că pentru un același tip constructiv și același material, indicele de echivalare și, respectiv, manopera specifică scad la utilajele de serie, în comparație cu cele unicate, cu 15 pînă la 40%, în funcție de mărimea utilajului, scăderile cele mai mari apărînd în cazul fabricației de utilaje mici, respectiv în cazul utilajelor cu manoperă specifică mare. Fără a avea intenția de a face o apologie a activității de standardizare pe linia evitării dispersării fabricației de utilaje pe un număr inutil de mare de dimensiuni, dorim, prin exemplele ce urmează, să demitizăm concepția despre caracterul absolut de unicate al utilajelor chimice, datorită dezavantajelor economice pe care această concepție le implică. Dacă la reducerea manoperei se mai adaugă și economiile

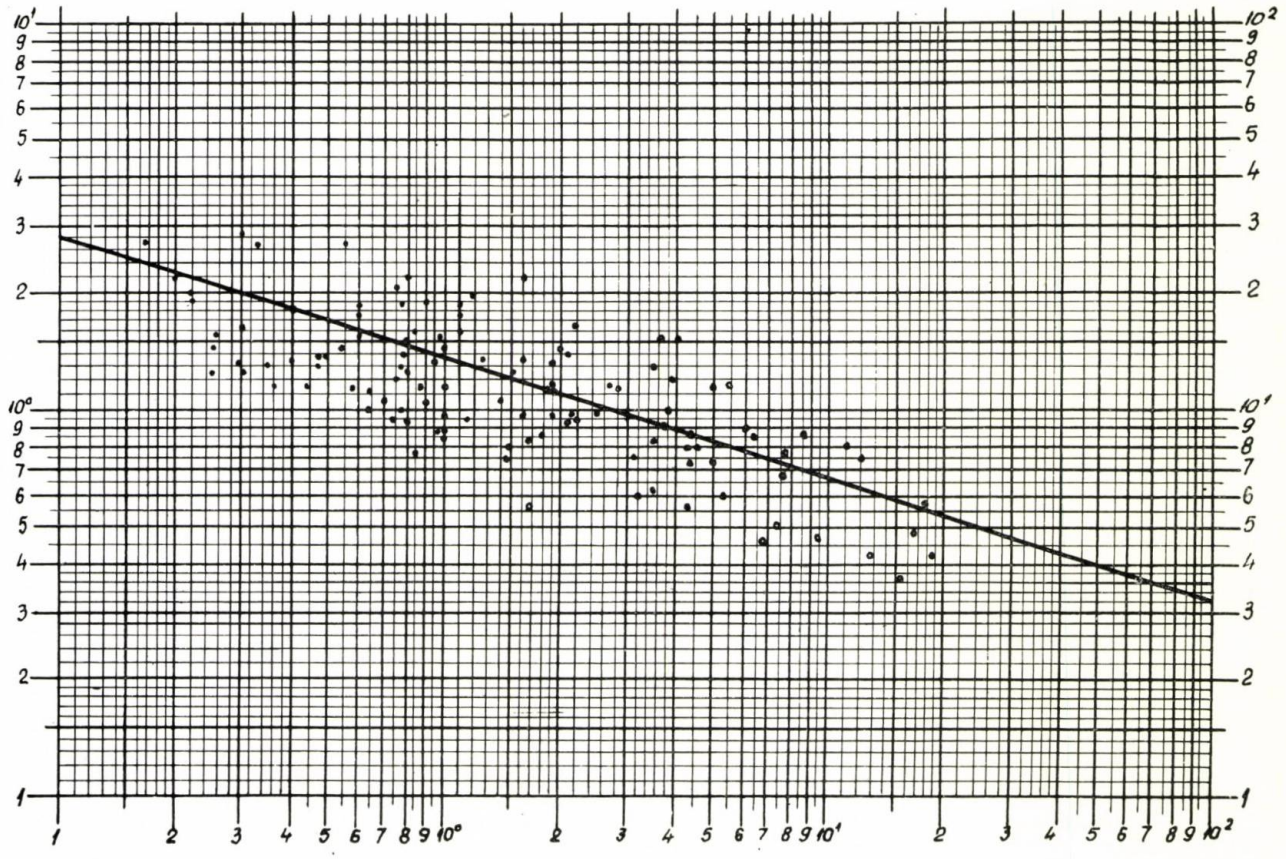


Fig. 1.

de metal, reducerea substanțială a volumului de proiectare și, în proporții similare, a volumului de manoperă aferent elaborării tehnologiilor de fabricație, care afectează în mare măsură cheltuielile de regie ale întreprinderilor constructoare de utilaje, și, în sfîrșit, reducerea ciclului de fabricație cu cel puțin 3 luni, reiese că rămînerea în urmă în care ne găsim este greu de pus pe seama altor cauze decît cea a inerției.

În afara standardelor de stat, care în majoritatea statelor industrializate cuprind, pentru foarte multe tipuri constructive de utilaje destinate industriei chimice, cîmpuri largi ce permit un mare număr de variante ce pot satisface cele mai minuțioase calcule tehnologice, în ultimii ani uzinele constructoare au redus sistematic cîmpul normei, plecînd de la ipoteza că o normă rațională nu trebuie să acopere integral toate cazurile posibile, ci doar 75% din acestea. Astfel, încă din anul 1964, concernul vest-german Hoechst și-a tipizat schimbătoarele de căldură cu fascicul tubular cu cap fix pe două lungimi de țevi (2 500 și 5 000 mm), un singur diametru (25 mm) și trei materiale, reducînd numărul de tipodimensiuni de la 60 000, cît poseda DIN, la 132 de bucăți. În această situație, după datele publicate în Chemie Ing. Technick 41 nr. 1—2 1969, prin aplicarea acestei norme în producția de schimbătoare pe timp de 4 ani au fost satisfăcute circa 85% din cererile primite, realizîndu-se o vînzare anuală de circa 2 mil D.M.

Pentru vasele cu dispozitiv de amestecare, pentru care tipodimensiunile sînt indicate în DIN 28136, concernul Hoechst a ales, pentru o aceeași serie de capacități (de la 1 la 32 m³), 12 tipodimensiuni din 28.

Pentru fiecare tipodimensiune din aceste norme există desene de execuție și tehnologia stabilită, această documentație elaborată o singură dată fiind numai multiplicată atunci cînd apare o nouă comandă.

În anul 1969 se găseau în fază de proiect de normă coloanele de umplutură pentru care, cu 36 de tipodimensiuni se acopereau toate coloanele cu sau fără flanșe, din două materiale, pentru diametre de 200—2 000 mm, precum și coloanele cu talere pentru care, cu 46 de tipodimensiuni, se acopereau toate coloanele cu sau fără flanșe, din două materiale, pentru diametre de 200—3 000 mm. Acțiunea de restrîngere a numărului de tipodimensiuni din plaja unei norme se reflectă și la nivelul unor standarde de stat. Astfel, în cazul rezervoarelor cilindrice orizontale cu funduri bombate, cu capacități între 1 și 100 m³, numărul de tipodimensiuni a evoluat în perioada 1956—1968 după cum rezultă din tabela 3.

Tabela 3

Norma:	DIN 23 281	NFM 88	DIN 6608
Anul	1956	1964	1968
Numărul de capacități între 1 și 100 m³	21	15	15
Numărul total de diametre	14	7	6
Numărul total de tipodimensiuni	81	15	15

TGL 20783 BLATT 4

Diametrul interior al mantalei	Nr. de treceri	Suprafaţa de transfer (m²) — Lungimea nominală a ţevilor								
		1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	5000	6000
150	1	×	×							
	2	×	×							
207	1	×	—	×						
	2	×	—	×						
309	1	×	×	×	—	×				
	2	×	×	×	—	×				
406	1	×	—	×	—	×	—	×		
	2	×	—	×	—	×	—	×		
	3	×	—	×	—	×	—	×		
508	1		×	—	—	×	×	×		
	2		×	—	—	×	×	×		
	3		×	—	—	×	×	×		
600	1		×	×	×	×	—	×	×	×
	2		×	×	×	×	—	×	×	×
	3		×	×	×	×	—	×	×	×
800	1			×	×	—	×	×	×	—
	2			×	×	—	×	×	×	—
1000	1				×	×	×	×	×	—
	2				×	×	×	×	×	—
1200	1					×	×	—	×	×
	2					×	×	—	×	×
1400	1						×	×	×	×
	2						×	×	×	×
1600	1								×	×
	2								×	×

CATALOG VEB MASCHINEN UND APPARATTEBAU GRIMMA 1968

406	1	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	2	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	4	×	×	×	×	×	×	×	×	×
498	1	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	2	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	4	×	×	×	×	×	×	×	×	×
600	1	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	2	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	4	×	×	×	×	×	×	×	×	×
800	1	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	2	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	4	×	×	×	×	×	×	×	×	×

CATALOG VEB MASCHINEN UND APPARATTEBAU GRIMMA 1970

498	1	—	21,8	—	—	43,6	—	—	—	87,3
	2	—	20,3	—	—	40,5	—	—	—	81,0
	4	—	18,8	—	—	37,7	—	—	—	75,4
600	1	—	31,0	—	—	61,9	—	—	—	124
	2	—	29,2	—	—	58,4	—	—	—	117
	4	—	28,3	—	—	56,5	—	—	—	113
800	1	—	58,8	—	—	118	—	—	—	235
	2	—	56,0	—	—	112	—	—	—	224
	4	—	52,6	—	—	106	—	—	—	211

Fig. 2

Şi mai interesantă, poate, este evoluţia numărului de tipodimensiuni pentru schimbătoarele de căldură cu fascicul tubular în R. D. G. Conform TGL 20783, din 1965, numărul total de tipodimensiuni este de 197, pentru schimbătoarele cu ţeavă de 25 mm. Dintre acestea, catalogul firmei VEB Maschinen-und Apparatebau Grimma din anul 1968 recomandă ca uzuale numai 88 de tipodimensiuni, iar catalogul aceleiaşi firme din anul 1970 reduce numărul de tipodimensiuni la 27, aşa cum rezultă din figura 2 acoperind cu acestea suprafeţe de transfer între 18,8 şi 235 m^2, fapt ce permite trecerea treptată de la producţia de unicat la cea de serie.

Toate aceste exemple nu constituie decît încercări efectuate de alte ţări pentru dezvoltarea producţiei de utilaj chimic, prin metode organizatorice eficace, fără investiţii deosebite, dar care aduc mari economii. Se apreciază că introducerea neîntîrziată în producţie a acestora, paralel cu introducerea unor instrumente stimulative şi reprezentative de planificare a producţiei, cum este tona echivalentă, vor constitui căi eficace pentru dezvoltarea producţiei de utilaj chimic în ţara noastră. Pentru introducerea acestora trebuie realizată o strînsă colaborare între proiectanţii de proces din industria chimică şi proiectanţii de utilaje din industria constructoare de maşini, a căror roade trebuie să se reflecte în reducerea preţului de vînzare a utilajelor şi în scurtarea ciclului de fabricaţie.

RECENZII

R.D.SWISHER :Surfactant Biodegradation **(Biodegradarea agenţilor de suprafaţă).** Editura Marcel Dekker, New York,1970, 496 p., 35 fig., 246 tab., format 233×160 mm.

Cartea face parte din seria lucrărilor ştiinţifice dedicate agenţilor de suprafaţă. Aceste produse moderne ale petrochimiei, cu o dezvoltare explozivă în ultimele două decenii, au solicitat preocuparea intensă a specialiştilor din cele mai diferite ramuri ale ştiinţei şi tehnicii (sinteză organică, tehnologie chimică, coloizi, fenomene de suprafaţă etc.) înglobînd şi domeniul impurificării apelor de suprafaţă, reversul negativ al consumului deosebit de mare de pe piaţa mondială. Sub îndrumarea ştiinţifică a lui M. Schick şi F. Fowkes, din „surfactants science series" au apărut pînă în prezent patru volume: Nonionic Surfactants (M. Schick), Solvent Properties of Surfactants Solutions (Közö Shinoda), volumul elaborat de R. Swisher, Cationic Surfactants (E. Jungerman); în pregătire, volumul Detergency: Theory and Test Methods (W. Cutler şi R. Davis).

Volumul lui R. D. Swisher se ocupă de problema atît de actuală a luptei autorităţilor şi specialiştilor împotriva impurificării apelor cu agenţi de suprafaţă, în principal cu cei folosiţi ca mijloace de spălare, cum sînt detergenţii; această luptă este caracterizată, pe de o parte, prin strădania cercetătorilor de a lămuri mecanismul metabolizării lor de către bacterii, proces prin care natura ne pune la îndemînă metoda cea mai economică de îndepărtare a impurităţilor din ape, pe de alta, prin fabricarea detergenţilor biodegradabili. Autorul care, prin lucrările sale, a adus o contribuţie esenţială la lămurirea etapelor de degradare biochimică a detergenţilor de tip liniar, alchil-benzen-sulfonat de sodiu (LAS) prezintă în volumul de faţă teoria şi aplicarea practică a studiilor de biodegradare la detergenţi, detaliind cunoştinţele în acest domeniu pînă la zi. După o scurtă trecere în revistă a stadiului impurificării apelor cu detergenţi, cu referire la cursurile de apă din S.U.A., studiate de autor, şi a problemelor puse de existenţa acestor impurităţi în staţiile de epurare biologică, autorul defineşte noţiunea de biodegradare în sensul protecţiei apelor şi stabileşte fondul şi perspectivele problemei. Într-o formă concisă, autorul sistematizează tipurile şi clasele de detergenţi produşi pînă în prezent, apoi face o trecere în revistă a tuturor metodelor analitice folosite în scopul detectării şi dozării substanţelor superficial-active din ape. Fără a intra în amănuntele operaţionale, analiza critică a metodelor respective arată limitele şi deficienţele existente. Sînt evidenţiate metodele fizico-chimice de analiză moderne, ca, de exemplu: cromatografia în strat subţire, cromatografia în fază gazoasă, spectroscopia în infraroşu, în ultraviolet, tehnici care folosesc izotopi radioactivi, cu ajutorul cărora se pot doza concomitent sulfaţi, sulfonaţi, LAS, ABS din amestecurile de substanţe anion-active. Cea mai mare parte a lucrării este dedicată metodelor de determinare a biodegradabilităţii detergenţilor. După o introducere detaliată în bazele biologice ale metodelor (despre microorganisme, dezvoltarea bacteriană, aclimatizare, interacţiunea detergent-bacterii) se descriu critic metodele de determinare a biodegradabilităţii, care utilizează modele de laborator ale instalaţiilor industriale:biofiltre şi instalaţii cu nămol activ. Printre acestea din urmă este descris şi testul românesc I.S.C.H. De asemenea, sînt discutate metodele care simulează condiţiile din apele de rîu şi sînt indicate rezultatele obţinute în experimentări la scară industrială. Ca şi în cazul metodelor de analiză, în carte nu se detaliază metodele de determinare a biodegradabilităţii; un laborator care şi-ar începe activitatea în acest domeniu nu ar găsi elementele necesare montării unei experimentări, dar specialiştii în biodegradabilitatea detergenţilor găsesc prezentate exhaustiv toate datele , la zi, necesare cunoaşterii aspectelor multilaterale ridicate de numeroasele probleme ivite în cursul cercetărilor.Aceasta reiese mai pregnant în paginile (aproape 120) dedicate relaţiilor dintre structura detergenţilor şi biodegradarea lor, incluzînd şi descrierea mecanismelor de biodegradare a diferitelor tipuri de detergenţi. Importante pentru unităţile de sinteză a detergenţilor sînt cele 20 de tabele (77 pagini) privind biodegradabilitatea numeroaselor tipuri individuale de detergenţi, precum şi a materiilor prime.

Stilul concis a permis autorului comentarea tuturor lucrărilor din bogata bibliografie (55 de pagini de referiri), cu date uneori contradictorii şi aparent paradoxale,inevitabile într-un domeniu de cercetare atît de nou prezentînd stadiul complet al cunoştinţelor privind biodegradabilitatea detergenţilor pînă la apariţia cărţii (august 1970).

Am reţinut

pentru dumneavoastră...

Creşterea consumului de acid azotic ca efect al dezvoltării producţiei de îngrăşăminte complexe prin atac nitric a determinat în ultimii ani activităţi intense de cercetare pe linia reducerii preţului de cost atît prin găsirea unor noi catalizatori de oxidare a amoniacului, cît şi pe cea a găsirii unor metode îmbunătăţite de recuperare a platinei folosită în prezent drept catalizator în cea mai mare parte a instalaţiilor în funcţiune.

În fapt catalizatorul larg folosit este aliajul de platină-rodiu întrucît acesta prezintă mai puţine pierderi în comparaţie cu platina în timpul exploatării. Printre măsurile necesare a fi luate în timpul exploatării sînt controlul riguros al temperaturii întrucît supraîncălzirea catalizatorului duce la distrugerea acestuia şi asigurarea unor gaze lipsite de pulberi înainte de oxidare, pentru evitarea unei eroziuni puternice a sitei de catalizator.

Investiţiile mari necesare echipării cu site de platin-rodiu a instalaţiilor de acid azotic la care mai trebuie adăugată necesitatea păstrării unor site de rezervă în caz de avarie, a făcut ca o serie de cercetători să-şi pună problema înlocuirii catalizatorului de platin-rodiu cu un alt catalizator mai ieftin la oxidarea amoniacului. Cu ani în urmă o serie de cercetători sovietici şi polonezi au experimentat utilizarea oxizilor de fier şi cobalt la oxidarea amoniacului. Cercetătorii sovietici au ajuns la concluzia că se poate reduce parţial cantitatea de platină folosită drept catalizator, înlocuind-o parţial cu oxizi ai altor metale, metodă ce permite reducerea pierderilor de platină cu 8 pînă la 15%. Procedeul cu doi catalizatori care constituie în prezent obiect de cercetare în mai multe ţări, pentru a reduce pierderile de platină, foloseşte în prima treaptă de oxidare platina, iar în a doua, oxizi de fier, de magneziu şi aluminiu. Prin acest procedeu se realizează un grad de oxidare al amoniacului echivalent celui realizat prin procedeul convenţional cu avantajul că se realizează cu cheltuieli de investiţii mai mici şi cu pierderi mai reduse de platină.

În S.U.A., s-a realizat recent un catalizator (U.S.P. 3 428 424) depus pe un material refractar poros, care rezistă la limite largi de temperatură fără modificări de structură. Catalizatorul propriu-zis este bioxidul de crom cu o structură similară rutilului sau a polirutilului în amestec cu alţi oxizi şi fluoruri.

I.C.I. în Anglia a realizat, de asemenea, un catalizator pentru oxidarea amoniacului pornind de la oxizi ai unor metale nepreţioase, care, se afirmă că realizează acelaşi grad de conversie al amoniacului la oxizi de azot ca şi platinul.

Cel de-al treilea nou catalizator realizat recent a fost pus la punct de Compania Girdler şi se bazează pe compuşi ai cobaltului. Catalizatorul se prezintă sub formă peletizată. Cu acest nou catalizator s-a realizat un reactor ce a fost pus în funcţiune la o instalaţie de acid azotic de 180 t/zi ce funcţionează cu platin.

Pentru determinarea performanţelor instalaţiei înainte de trecerea ei pe noul catalizator în vechea instalaţie s-au introdus site noi de platin de trei ori determinîndu-se randamentul de conversie al amoniacului. De fiecare dată acest randament a fost găsit iniţial de 94–95% şi de 92% după 10 zile de funcţionare.

În cursul unuia din controale la modificarea unuia din parametri sita s-a distrus în întregime. În comparaţie cu această situaţie, în aceleaşi condiţii de lucru noul catalizator nu şi-a pierdut activitatea, iar randamentul de conversie al noului catalizator a fost determinat la 93–94% care se menţine practic constant în timpul utilizării.

Noul catalizator poate fi utilizat în instalaţie non-stop timp de un an de zile, timp în care instalaţia nu trebuie oprită din cauza catalizatorului, fapt care reduce substanţial cheltuielile de întreţinere ale instalaţiilor de acid azotic şi totodată şi pierderile de producţie, provocate în instalaţiile cu catalizator de platin datorită deselor opriri. Noul catalizator este mult mai puţin sensibil decît platina la variaţii de temperatură. În cazul în care instalaţia este echipată cu un dispozitiv automat de control al reacţiei, în cazul noului catalizator nu mai este nevoie nici de prezenţa vreunui operator pentru această fază.

La preţul curent al platinei din S.U.A., costul catalizatorului pe tona de acid azotic variază între 1,5 şi 2 dolari în cazul instalaţiilor ce funcţionează la presiuni ridicate. În acest cost se includ pierderile de platin, amortizările pentru zestrea instalaţiei, precum şi costul manoperei pentru schimbarea sitei de 10–12 ori şi a filtrului de recuperare a platinei de 4 ori pe an. Costurile legate de exploatarea noului catalizator sînt mai mici.

Trebuie arătat că dacă din cele cîteva sute de instalaţii de acid azotic, care funcţionează în prezent pe plan mondial, două sau trei funcţionează experimental de unul sau mai mulţi ani, pe noii catalizatori descrişi restul continuă să funcţioneze cu site de platin-rodiu, aşa încît problema recuperării platinei nu îşi pierde din importanţă cel puţin pentru următorii cîţiva ani. Sita de platin-rodiu în timpul funcţionării pierde o cantitate de metal, care pentru o anumită temperatură este constantă, în funcţie de timp. Cantitatea de metal ce se pierde pe oră variază foarte sensibil cu temperatura. Astfel, dacă la temperatura sitei de 820°C cantitatea de platin pierdută are o anumită valoare, la 920°C, respectiv la o diferenţă de temperatură de numai 100°C, cantitatea de metal ce se pierde pe oră este de zece ori mai mare. Mecanismul pierderii de platin nu este pe deplin cunoscut, dar se pare că el este accelerat de prezenţa oxigenului, întrucît pierderile cresc la temperatură constantă, cînd creşte presiunea parţială a oxigenului. Pierderile mecanice provocate de eroziunea curentului de gaze, precum şi temperatura ridicată a acestora sînt, de asemenea, cauze generatoare de pierderi.

La o sită de platin-rodiu, platinul are o tendinţă preferenţială de volatilizare, aşa încît dintr-un aliaj iniţial cu 90% platin şi 10% rodiu se ajunge după o perioadă de utilizare la un aliaj cu 11–13% rodiu, la care activitatea catalizatorului scăzînd apare necesitatea înlocuirii acestuia.

În general, sita se menţine în instalaţie chiar cînd devine fragilă şi cînd apar găuri prea mari pentru a putea fi reparate ea fiind înlocuită abia cînd a pierdut 15% din greutatea iniţială.

Pierderile de platin variază şi în funcţie de procedeul de fabricaţie ales. În cazul procedeelor la presiune atmosferică, sau la aşa-numită presiune joasă, pierderile – fără recuperarea de platin – variază între 45 şi 60 mg pe tona de acid 100%. În general, se poate afirma că pierderile reale în aceste condiţii de lucru, cînd temperatura sitei nu depăşeşte 825°C nu trec de 60 mg/t.

În cazul instalaţiilor de presiune medie pierderile de platin sînt apreciate la 100–180 mg pe tona de acid azotic 100% în cazul unei temperaturi medii a sitei de 860°C, iar în cazul instalaţiilor de presiuni ridicate pierderile de platin cresc între 260 şi 450 mg pe tona de acid azotic 100%, situaţie care impune necesitatea recuperării platinei. Din schimbătorul de căldură amplasat la ieşirea gazelor din reactor, precum şi din conductele aferente, platina se recuperează prin dezafectarea acestora o dată la trei ani.

În afara acestei metode, care este practicată în numeroase instalaţii, pentru recuperarea platinei de pe pereţii conductelor, în ultimii ani s-au pus la punct numeroase procedee pentru recuperarea platinei din gazele de reacţie. Dintre acestea următoarele trei sînt mai importante.

— Procedeul Degussa în care recuperarea platinei se făcea iniţial pe inele Raschig, acoperite cu un strat subţire de aur şi care în prezent este îmbunătăţit.

— Procedeul Hercules-Baker care foloseşte un filtru din fibre de sticlă sau un filtru ceramic, care reţine mecanic particulele de platină. Procedeul nu poate fi aplicat la instalaţiile de presiune ridicată, datorită pierderilor mari de presiune pe care le creează gazelor operaţia de filtrare.

— Procedeul OSW Austria, care constă din absorbţia platinei pe oxizi metalici.

Procedeul Degussa porneşte de la premiza că principala cauză a pierderilor de platin o constituie vaporizarea acesteia, aşaîncît merge pe ideea reţinerii vaporilor de platin pe o sită confecţionată dintr-un aliaj conţinînd 20% aur şi 60% paladiu şi amplasată deasupra celei de platin-rodiu. Vaporii de platin şi în mai mică măsură de rodiu sînt reţinuţi pe sita de aur-paladiu în locul paladiului care se volatilizează. Principalul avantaj al acestui procedeu constă în pierderea minimă de presiune prin trecerea gazelor printr-o astfel de sită. Eficienţa recuperării platinei depinde de numărul de site aur-paladiu folosite şi de presiunea de lucru a instalaţiei. În cazul în care oxidarea decurge la presiune joasă, o singură sită de aur-paladiu asigură o recuperare de 60—70%, în timp ce la o instalaţie de presiune medie două site de aur-paladiu asigură o recuperare de 60—65%.

La instalaţiile ce funcţionează la presiune înaltă echipamentul de recuperare a platinei necesită 6—7 site de aur-paladiu şi un filtru cu fibre de sticlă. Sitele de aur-paladiu sînt montate împreună cu cele de platin rodiu într-un singur subansamblu, care se înlocuieşte şi se trimite la Degussa pentru recuperare. Instalaţii de acest fel funcţionează în Franţa, R. F. a Germaniei şi Olanda şi în curs de montare în Anglia şi S.U.A.

Procedeul OSW este utilizat pentru instalaţiile de joasă presiune, iar în prezent se efectuează studii în vederea adaptării lui la instalaţii de presiune medie şi ridicată. În acest procedeu platina evaporată de pe sită este recuperată de un strat de oxid metalic, situat imediat deasupra sitei. Dintre toţi oxizii experimentaţi, oxidul de calciu s-a dovedit a fi cel mai ieftin şi mai activ. Granule de marmură de 3—5 mm sînt amplasate într-un coş din oţel inoxidabil, amplasat deasupra sitei de platin unde temperatura atingînd 600°C carbonatul de calciu se descompune formînd oxid de calciu. Grosimea coşului cu granule nedepăşind 100 mm, reactoarele actuale de oxidare a amoniacului pot fi adaptate fără modificări. Granulele de oxid de calciu adsorb vaporii de platin, căpătînd o culoare verde-deschis. Aceste granule sînt înlocuite din reactor o dată cu sita de platin.

Dacă temperatura în stratul de oxid de calciu depăşeşte 600°C, hidroxidul de calciu ce se formează, prin reacţia dintre oxidul de calciu şi vaporii de apă rezultaţi din oxidarea amoniacului, se descompune într-un material pulverulent, care măreşte rezistenţa de trecere a gazelor de reacţie creînd diferenţe de presiune ce pot duce pînă la explozie, mai ales în cazul instalaţiilor ce funcţionează la presiuni ridicate. Din aceste motive pînă în prezent este exclusă utilizarea acestui procedeu la instalaţiile de presiune înaltă, adică tocmai la acele instalaţii la care pierderile de platin sînt cele mai mari.

OSW afirmă că în instalaţiile proprii, la presiune joasă realizează un grad de recuperare a pierderilor de 94% şi poate garanta la terţi un grad de recuperare minimum de 80%. În sfîrşit, procedeul Hercules-Baker introduce în circuitul de gaze un filtru din fibre de sticlă sau în cazul unor temperaturi mai ridicate un filtru ceramic. Acest filtru este amplasat fie înaintea recuperatoarelor de căldură, fie după preîncălzitorul de gaze. Un dezavantaj principal, care împiedică utilizarea acestui procedeu la instalaţiile de presiune înaltă, îl constituie pierderea mare de presiune a gazelor de reacţie. Materialul filtrant trebuie înlocuit o dată la 20—30 de zile, o dată cu sita de platin.

Trebuie menţionat, aşa cum s-a mai arătat anterior că nici una din metodele descrise nu exclude necesitatea recuperării platinei din schimbătoare de căldură şi din conducte şi nici din nămolurile ce se formează pe fundul rezervoarelor de depozitare ale acidului azotic, care trebuie colectate şi valorificate.

O altă cale principală de reducere a pierderilor de platin o constituie respectarea strictă a temperaturii de lucru a reactorului de oxidare. Depăşirea acesteia duce la pierderi foarte mari de platin, iar funcţionarea sitei la temperaturi mai joase duce la pierderi de amoniac ce pot depăşi pe cele de platin. Determinarea condiţiilor optime de funcţionare a unei instalaţii de acid azotic depind de condiţiile conjuncturale în care aceasta funcţionează.

În cazul cînd preţul platinei nu este prea ridicat, iar obţinerea ei nu creează dificultăţi, valoarea pierderilor de platin poate fi mai mică decît valoarea producţiei de acid azotic nerealizată ca urmare a unei combustii incomplete a amoniacului.

Pe de altă parte, o cale de reducere a cheltuielilor de fabricaţie în industria acidului azotic o constituie preîncălzirea amestecului de amoniac-aer înainte de introducerea acestuia în reactor. În aceste condiţii temperatura sitei creşte şi avantajele valorificării aburului pot să nu acopere sporul de pierderi cu platin, aşa încît alegerea condiţiilor concrete de funcţionare a unei instalaţii date trebuie făcută în funcţie de conjunctura în care aceasta funcţionează.

„Problemele directorilor", sau în alte cuvinte — Ştiinţa conducerii întreprinderilor din industria chimică a devenit în ultimul an un obiect de largi discuţii în multe ţări cu o industrie chimică dezvoltată, datorită complexităţii tot mai mari pe care o implică conducerea întreprinderilor. În acest sens în cele ce urmează se vor reda cîteva probleme, aşa cum au fost văzute în cursul anului 1970 în cadrul unor conferinţe organizate de către Societatea de Chimie Industrială din Franţa, cît şi de Achema în R. F. a Germaniei.

Pentru a-şi asigura dezvoltarea, orice uzină chimică trebuie să dispună de un potenţial ştiinţific şi tehnic cuprinzînd un personal calificat şi echipamentul necesar. Chiar de la începutul existenţei sale şi în orice moment al evoluţiei sale ulterioare fiecare uzină chimică, trebuie să deţină cunoştinţele corespunzătoare şi experienţa necesară pentru construirea unei uzine similare şi pentru fabricaţia propriu-zisă.

Patrimoniul actual al cunoştinţelor din domeniul ingineriei chimice este atît de dezvoltat, încît la ora actuală orice activitate industrială nu are nici o şansă de succes dacă nu se bazează pe o activitate de cercetare şi experimentare proprie

În industria chimică, de peste un secol, conducerile întreprinderilor şi-au dat seama că o cotă-parte destul de importantă din beneficiu trebuie acordată cercetării şi dezvoltării şi că tot timpul trebuie ţinut un contact strîns cu evoluţia generală a cercetării în ansamblu, respectiv cu institutele de cercetări şi cu universităţile. Ca urmare a unor necesităţi acute, în toată lumea, în ultimii ani au fost create importante institute de cercetări industriale care acoperă unul sau mai multe domenii ale industriei chimice.

Activitatea de cercetare şi de trecere în industrie a rezultatelor obţinute nu este o necesitate caracteristică numai marilor întreprinderi. Chiar şi o întreprindere de importanţă mijlocie sau mai mică nu poate supravieţui dacă nu îşi îmbunătăţeşte continuu procesele tehnologice prin care poate obţine beneficii maxime.

De aceea se poate afirma că chimiştii, fizicienii, inginerii şi personalul auxiliar acestora din laboratoare şi staţii-pilot sînt un element esenţial al fiecărei întreprinderi chimice. Fondurile necesare acestei activităţi cresc an de an şi ating pentru anumite subramuri ale industriei chimice sume uriaşe. Astfel, în industria de medicamente cheltuielile afectate anual cercetării şi dezvoltării ating 10% din volumul vînzărilor în timp ce în medie pe ansamblul industriei chimice pentru marile întreprinderi chimice, aceste cheltuieli sînt de ordinul a 5% ceea ce reprezintă sume fantastice ţinînd seama de volumul producţiei acestora.

În Republica Federală a Germaniei se cheltuiesc anual pe ansamblul industriei circa 6 miliarde de mărci pentru cercetări industriale. Din această sumă, o treime, respectiv 2 miliarde de mărci se cheltuiesc pentru cercetări industriale în industria chimică, deşi ponderea producţiei acesteia în cadrul întregii producţii industriale a R. F. a Germaniei nu reprezintă decît 10%.

Pe baza ideilor emise, a cercetărilor efectuate pe baza acestora şi a experimentărilor în staţii-pilot şi semiindustriale se construiesc în colaborare cu inginerii proiectanţi instalaţii cu capacităţi de producţie uriaşe a căror costuri de investiţii şi de exploatare ating valori negîndite chiar cu numai 2—3 decenii în urmă. În această situaţie conducerea uzinelor chimice trebuie, cu ajutorul colaboratorilor de care dispune, să facă

o analiză foarte amănunțită a viitoarelor valori imobilizate pentru ca efortul de investiții să ducă la rezultatele economice scontate și nu la un eșec.
Această răspundere deosebit de mare în realizarea unor investiții cu eficiența economică maximă a dus la situația că în multe uzine chimice personalul de proiectare să fie cel puțin tot atît de numeros sau chiar mai numeros decît cel afectat cercetării și producției.
O altă grupă de probleme pe care conducerea uzinelor chimice trebuie să le rezolve sînt cele legate de instalațiile în funcțiune. În acest domeniu trebuie spus că progresele rapide înregistrate de știință în ultimii ani au dus la situația că o serie de utilaje sau chiar de instalații să capete o uzură morală foarte rapidă. Nu rareori s-a ajuns la situația că constrînși de o concurență severă, prin cercetări proprii, numeroase uzine să contribuie ele singure la uzura prematură a unor investiții de valori mari. Ca urmare acestei situații cheltuielile de amortizare destinate înlocuirii utilajelor sau instalațiilor din industria chimică sînt foarte mari, cu toate că și în această situație se dovedesc de multe ori insuficiente pentru a menține întreprinderea la un nivel modern și competitiv. Sub efectul concurenței reciproce progresele realizate în instalațiile industriei chimice din ultimii ani sînt atît de mari, încît nu se mai ajunge niciodată la situația ca o instalație să se reconstruiască după ce a fost amortizată, în condiții identice cu prima instalație.
În locul unei întreceri prin reproducere, între timp se pune la punct o instalație cu totul nouă, fenomenul avînd loc după părerea profesorului Karl Winnacker președintele comitetului de direcție al grupului vest german Hoechst, înainte de terminarea amortizării vechii instalații. În industria chimică de astăzi din R. F. a Germaniei apar frecvente cazuri în care investițiile marilor concerne ating valori de ordinul a 12—15% din valoarea vînzărilor și care nu pot fi finanțate din cota de amortizare a investițiilor existente decît în proporție de pînă la 60%. Cheltuielile de cercetări, cele de amortizare și cele de întreținere, precum și dobînzile și dividendele capitalului social grevează rezultatele financiare ale uzinelor din industria chimică într-o proporție necunoscută în nici o altă ramură industrială.
Sectorul comercial al întreprinderilor chimice trebuie, de asemenea, să satisfacă exigențe ridicate și specifice. Uzinele chimice sînt de multe ori puse în situația să vîndă produse noi, necunoscute care trebuie să le concureze și să le înlocuiască pe altele bine cunoscute. Comerțul de produse chimice este cel care trebuie să participe prin ideile și sugestiile pe care le dă orientării întregii producții a uzinelor respective. Pentru a putea lansa produse noi sau pentru a se putea găsi noi domenii de plasare ale unor produse existente, serviciile de vînzare ale marilor întreprinderi chimice sînt echipate cu laboratoare și servicii de aplicații tehnice în care clienții sînt familiarizați cu noile produse. În multe cazuri valorificarea complexă a unor materii prime duce la necesitatea plasării unor produse în afara țării sau chiar a continentului în care este amplasată uzina ceea ce duce de fapt la crearea unor organizații internaționale de vînzare care implică la rîndul lor cheltuieli deosebite.
După prezentarea acestor trei compartimente se poate afirma că o întreprindere chimică se caracterizează prin dotarea cu un potențial material și uman deosebit de ordin științific, tehnic și comercial. Astfel de valori nu pot fi evaluate numeric ele depinzînd în ultimă analiză de modul în care sînt utilizate într-o societate în care progresul tehnic îi imprimă transformări continue.
Oricum, cu toată dezvoltarea cunoscută pînă acum, industria chimică este departe de a-și fi epuizat posibilitățile de care dispune.
Există premize că în anii care urmează industria chimică va realiza pe scară tot mai largă produse de bază necesare producției de bunuri de larg consum așa încît volumul producției acestei ramuri este estimat a crește de 2—2,5 ori în următorii zece ani.
În această dezvoltare care este oarecum diferențiată pe ramuri și sectoare fiecare întreprindere se va dezvolta diferit în funcție de potențialul material și uman cu care este înzestrată și de modul în care conducerea întreprinderii va ști să îl valorifice.
În cadrul acțiunii de dezvoltare a producției, în afara celor legate de realizarea de noi investiții, apar probleme noi legate de aprovizionarea cu materii prime care devin, de asemenea, din ce în ce mai complexe în ultimul timp. În acest context nu trebuie să mire pe nimeni apariția unor tot mai frecvente cazuri de integrare a uzinelor chimice în cadrul unor grupuri care pot asigura în cursul fluxului de prelucrare, materiile prime necesare.
În exploatarea unei întreprinderi chimice realizarea celui mai mare beneficiu posibil nu este un criteriu absolut. Practica a dovedit că de numeroase ori un beneficiu ridicat a devenit un semn de stagnare. Acesta poate fi datorat unor cheltuieli insuficiente pentru cercetare și dezvoltare, ceea ce duce la stagnare, sau poate genera într-o întreprindere concurentă eforturi suplimentare care permit dezvoltarea acesteia în dauna primei. De aceea în ultimele două decenii politica economică a întreprinderilor chimice din țările capitaliste se orientează tot mai mult pe creșterea volumului vînzărilor. Din acest punct de vedere, unii specialiști apreciază chiar că o creștere insuficientă a volumului vînzărilor echivalează în industria chimică cu un fenomen de regresie. În general dezvoltarea întreprinderii se efectuează folosind la maximum forțele proprii. Datorită ritmului rapid de apariție a proceselor tehnologice noi, ca efect al activității intense de cercetare, unele întreprinderi sînt nevoite să recurgă la achiziționarea unor licențe străine, oprind dezvoltarea propriilor lor procedee. Aceasta a dus în sectorul chimiei la un adevărat comerț de licențe.
În cursul ultimilor ani, s-au creat metode noi de lucru în domeniul planificării și a previziunilor de perspectivă. Cu cît întreprinderile sînt mai mari și dezvoltarea acestora mai rapidă, cu atît necesitatea utilizării acestora este mai imperioasă. Precizia metodelor amintite este cu atît mai mare, cu cît perioada viitoare la care se referă este mai scurtă. Întrucît realizarea unei noi instalații și atingerea parametrilor proiectați durează în medie în industria chimică doi ani pentru instalațiile mari, studiile de conjunctură sînt absolut necesare pentru a cunoaște perioada de amortizare a investițiilor, ceea ce reprezintă o cercetare previzională pe o perioadă de 5—7 ani care, în general, este costisitoare pentru a avea o certitudine acceptabilă. Datorită faptului că în țările vest europene, la marile întreprinderi nu se pune numai problema dezvoltării ei, ci a prelucrării și reprofilării unor întreprinderi mai mici a căror rentabilitate nu mai poate fi asigurată cu forțe proprii, marile concerne elaborează planuri de dezvoltare pe perioade de timp mai îndelungate. Astfel grupul Hoechst își elaborează planuri de dezvoltare deceniale începînd din anul imediat următor celui în curs și care le decalează în fiecare an cu un an, astfel încît în fiecare an deține linii directoare generale pe un deceniu. În cadrul acestor planuri, concernul își face un plan de investiții pe 5 ani, mergînd pe ipoteza că efectele economice ale investițiilor se reflectă în următorii cinci ani așa încît balanța efortului de investiții se include într-un deceniu, și planul de investiții pe 5 ani se prelungește în fiecare an cu un an. Rezultatele obținute prin această metodă sînt apreciate a fi deosebit de bune, cu toate reținerile ce au apărut la introducerea ei, datorită unui număr foarte mare de specialiști antrenați la elaborarea lucrărilor. Problemele de perspectivă ale fiecărei uzini în parte, constituie o preocupare de bază a multor oameni din uzină în activitatea de fiecare zi. Astfel, maistrul este întrebat de inginerul șef de instalație destul de frecvent asupra randamentelor maxime ce pot fi atinse în atelierul pe care îl conduce, iar conducerea uzinei discută des cu șefii instalațiilor, limitele capacităților de producție și momentul cel mai oportun al dezvoltării producției. Sectorul comercial analizează foarte bine pulsul pieții și fac propuneri concrete. Sectorul de cercetare face propuneri pentru abordarea unor noi domenii de activitate. Problema circulației mărfurilor, a asigurării cu materii prime și cu utilități, precum și a asigurării cu personal a noilor instalații sînt analizate în mod amănunțit cu toată seriozitatea. Soluționarea tuturor acestor probleme impune ca sectorul științific, technic și comercial să colaboreze strîns cu sectorul contabil și financiar la elaborarea planului de zece ani, ceea ce implică foarte multe riscuri și a cărui succes depinde și de o serie de factori externi ce trebuie luați în considerare. Dacă se lucrează după această metodă, după părerea profesorului Winnacker faptul că planul propus se realizează în zece sau în 12 ani nu are o importanță determinantă, întrucît practica a dovedit că uneori previziunile de plan au fost mai pesimiste decît realitatea, dezvoltarea reală dovedindu-se mult mai rapidă. Astfel de situații nu trebuie să ducă încă la subestimarea răspunderii conducerii întreprinderilor. În cadrul concernului Hoechst, din analizele efectuate a rezultat că pentru un volum de vînzări de 8 miliarde de mărci anual care trebuie să crească în medie cu 10% anual, în următorii zece ani pentru a atinge după această perioadă 21 miliarde de mărci, investițiile anuale trebuie să depășească un miliard de mărci, fapt ce impune organizarea corespunzătoare a sectoarelor de cercetare, proiectare și vînzare. Datorită faptului că planurile de lungă durată pot totuși întîmpina obstacole ce nu pot fi întrevăzute, provenite din cauze exterioare, ele nu trebuie

apreciate în industria chimică ca planuri rigide. Este posibilă, de exemplu, apariţia unei tehnologii cu totul noi pentru un anumit produs, ce nu a putut fi previzionată la elaborarea planului iniţial şi care, pe parcursul desfăşurării acestuia în cadrul unei întreprinderi, poate face ca dezvoltările prevăzute iniţial să nu mai fie rentabile.

Pentru a asigura o dezvoltare optimă a întreprinderii trebuie realizate două obiective principale, şi anume: transmiterea informaţiilor şi acordarea de responsabilităţi concrete la toate nivelele, obiectiv care este foarte greu de realizat, datorită pe de o parte concepţiilor personale învechite bazate pe tradiţie, iar pe de altă parte alegerii personalului corespunzător acordării unor astfel de responsabilităţi.

Experienţa a dovedit că munca devine cu atît mai apreciabilă, cu cît fiecare om dintr-un colectiv are mai multe responsabilităţi.

Activitatea de întreţinere a instalaţiilor din industria chimică a căpătat în ultimii ani un conţinut cu totul nou ca urmare a apariţiei de linii tehnologice unitare, capacităţii de producţie uriaşe pe de o parte şi a perfecţionării mijloacelor de investigare a stării instalaţiei, în timpul funcţionării acestora. În ţările puternic industrializate, această problemă se pune cu toată acuitatea date fiind pierderile materiale mari pe care le pot aduce opririle instalaţiilor, în caz de avarii.

O caracteristică a noilor instalaţii realizate din linii unitare de capacitate mare constă în faptul că, în timp ce pe parcursul funcţionării lor acestea necesită operaţii şi personal de întreţinere minim, atunci cînd acestea sînt oprite pentru revizuiri programate sau generate de avarii, volumul operaţiilor şi al personalului de întreţinere necesar creşte de 40 pînă la 70 de ori.

O altă caracteristică a echipamentului nou instalaţii constă în faptul că pentru realizarea unor investiţii cît mai reduse, acestea nu deţin rezerve de dimensiuni aşa încît întreţinerea şi exploatarea lor trebuie să fie organizate mult mai rigid şi corect pentru a nu se crea avarii.

În general întreţinerea instalaţiilor din industria chimică este o operaţie ce nu se pretează la automatizare, cu o singură excepţie, şi anume, cea a întreţinerii pompelor şi suflantelor. În cadrul multor instalaţii noi ungerea centralizată este utilizată cu o serie de avantaje importante, ca: asigurarea ungerii continue a tuturor punctelor şi consum mai redus de lubrifianţi.

Organizarea activităţii de întreţinere a instalaţiilor din industria chimică este diferită în ţările industrializate, chiar printre uzinele aparţinînd aceloraşi companii, în prezent avînd loc de fapt o perioadă de tranziţie între metodele vechi de întreţinere şi cele noi impuse de noile linii tehnologice gigant. De aceea, în prezent se practică încă una din următoarele variante organizatorice privind întreţinerea instalaţiilor:

— utilizarea pentru reparaţii şi întreţinere a unor meseriaşi din afara instalaţiei;

— specializarea operatorilor instalaţiei pentru operaţiile de întreţinere curentă şi reparaţii minore;

— regruparea meseriaşilor de întreţinere;

— specializarea operatorilor şi pe operare şi pe întreţinere, aşa încît personalul de întreţinere să fie interschimbabil cu cel de exploatare.

În general, din experienţa acumulată pînă acum se poate afirma că specializarea operatorilor cu o serie de operaţii duce la o reducere a personalului de întreţinere şi la o îmbunătăţire a calităţii lucrărilor de întreţinere.

Astfel, în cazul unei rafinării, la lucrările de întreţinere curentă numărul meseriaşilor afectaţi a putut fi redus de la 17 la 9, care rămîn specializaţi pe activităţi distincte ca sudori, constructori, mecanici de compresoare şi mecanici de întreţinere pentru echipamentul electronic.

Este posibil ca, în curînd, specializarea în întreţinerea echipamentului electronic să se extindă în industria chimică şi asupra întreţinerii calculatoarelor electronice. Extinderea acestei metode organizatorice implică o reexaminare atentă a profilului de pregătire a operatorilor chimişti. În această ipoteză, personalului de întreţinere propriu-zis nu îi mai rămîn decît două direcţii de specializare distincte, şi anume, aceea de mecanică şi cea de aparate de măsură şi control. Mecanicii trebuie să fie buni sudori, dar şi buni mecanici în special la mecanisme şi maşini şi utilaje rotative. Operaţiile de termoizolări, vopsiri, curăţiri de schimbătoare de căldură şi altele similare se realizează în S.U.A. cu ajutorul unor firme specializate.

La noile instalaţii se manifestă tot mai mult tendinţa de organizare a activităţii de întreţinere a acestora pe specializarea complexă a operatorilor. Tehnicienii intră în colectivul care se ocupă de instalaţie, la început în echipa de întreţinere a acesteia unde lucrează cîteva luni, la întreţinere şi se şcolarizează în paralel pentru operarea instalaţiei. În această perioadă în care începe să înţeleagă ce se petrece în interiorul utilajelor pe care le întreţine, efectuează lucrări simple de întreţinere ca înlocuirea unei conducte sau schimbarea unei garnituri. Pe măsură ce trece timpul el este antrenat în operaţii de întreţinere din ce în ce mai complexe pînă cînd poate înlocui un tehnician de întreţinere. În paralel, completîndu-şi cunoştinţele de operator ale instalaţiei trece pentru o perioadă de timp în această muncă, la sfîrşitul căreia îşi poate alege, după preferinţă, ca activitate de bază, una din cele două meserii învăţate: operator sau mecanic de întreţinere.

Oricum, dacă la un moment dat un operator se îmbolnăveşte în zilele respective, mecanicul de întreţinere operează instalaţia cu o aceeaşi competenţă, tot aşa după cum ca operator, în timp ce instalaţia este oprită şi nu are ce opera, lucrează ca mecanic de întreţinere.

La noile instalaţii practica a dovedit că datorită gradului înalt de automatizare a acestora operatorii pot şi trebuie să-şi consume o bună parte din timpul lor de lucru cu operaţii de întreţinere ce par minime (de exemplu înlocuirea unui rulment la o pompă, cînd acesta a început să prezinte o uzură avansată) înainte de a apare o avarie care să ducă la oprirea instalaţiei.

Trebuie de la început precizat faptul că aceşti mecanici de întreţinere operatori nu au şi nu pot avea o calificare foarte înaltă şi nu trebuie să li se ceară, de exemplu, alinierea unui compresor de 6 000 cP cu o turbină de acţionare sau repararea unor circuite electronice complicate întrucît eventualele greşeli pe care le pot face sînt mai costisitoare prin pagubele pe care le pot provoca, decît plata unor firme specializate pentru astfel de lucrări. Ei trebuie să ştie să înlocuiască o ţeavă la un schimbător de căldură şi să depisteze modulele de circuite electronice defecte şi să le înlocuiască.

Se pune problema dacă într-o astfel de organizare echipele de întreţinere vor dispare în cadrul viitoarelor instalaţii, în sensul că reparaţiile acestora să fie făcute de întreprinderi specializate. Răspunsul dat de numeroşi specialişti este afirmativ în sensul că dacă personalul de exploatare face şi întreţinerea curentă a instalaţiei, cu excepţia acelor lucrări care necesită cadre de înaltă calificare şi care se efectuează în cazul opririi instalaţiei, la astfel de opriri apare oportună angajarea unor firme specializate. Practica a dovedit că la noile instalaţii continue opririle nu apar mai frecvent de odată la doi sau chiar trei ani, aşa încît, la un astfel de interval, între două opriri nu apare justificată menţinerea unui personal propriu pentru reparaţii.

O cale ce poate duce la reducerea costului întreţinerii utilajelor o constituie luarea încă din faza de proiectare a unor instalaţii, a unor măsuri corespunzătoare. Astfel, trebuie asigurat un acces uşor la piesele în mişcare cu uzuri deosebite, înlocuirea acestora trebuie să fie făcută cu multă uşurinţă, iar tipodimensiunile unor astfel de piese trebuie să fie cît mai restrînse pentru ca un număr cît mai redus de rezerve să se poată acoperi cu un număr cît mai mare de utilaje. Nu rare sînt cazurile cînd în industria chimică din S.U.A. legăturile dintre conducte se realizează cu bride în loc de flanşe numai datorită faptului că numărul şuruburilor ce trebuie desfăcute este mai redus reducînd cu 50% timpul de montaj. Tipizarea şi modularea sînt alte două mijloace de ieftinire a cheltuielilor de întreţinere, în special în cazul aparatelor de măsură şi control, a transportoarelor, a pompelor etc.

Activitatea de întreţinere a instalaţiilor poate fi împărţită în trei categorii, şi anume:

— reparaţii de avarii;

— reparaţii şi întreţineri preventive;

— întreţinere previzională sau predictivă.

Prima categorie de lucrări de întreţinere, care este şi cea mai veche activitate în acest domeniu se execută după apariţia avariei şi oprirea instalaţiei, în timp ce celelalte două activităţi sînt menite să reducă la minimum apariţia unor avarii.

Cea de-a doua categorie de lucrări de întreţinere şi anume cea a reparaţiilor preventive planificate, care este de asemenea practicată de un număr destul de mare de ani. Cînd este judicios aplicată acest gen de lucrări dă rezultate bune şi pe bază de date statistice, în multe instalaţii reparaţiile periodice preventive se realizează pe baza unui program optimizat cu ajutorul unui calculator electronic. În acest mod, în fiecare săptămînă calculatorul imprimă o listă a lucrărilor ce trebuie efectuate în săptămîna următoare. Cea mai utilă activitate de întreţinere a devenit însă în ultimii ani întreţinerea predictivă. Aceasta constă din cunoaşterea exactă a condiţiilor de funcţionare a fiecărui utilaj în parte şi din măsurarea stării lui prin mijloace nedestructive

în timpul funcționării, astfel încît intervențiile să fie efectuate înainte de apariția avariilor.
Activitatea de întreținere predictivă se subdivide în două categorii distincte atît ca domeniu de aplicare, cît și ca aparatură folosită. Unul din acestea constă din supravegherea vibrațiilor mașinilor rotative ca turbine, compresoare, ventilatoare, suflante etc., iar celălalt din determinarea coroziunii și eroziunii în conducte și aparate, precum și din formarea unor depozite în interiorul utilajelor.
Instrumentele folosite la măsurarea vibrațiilor variază de la o simplă citire a amplitudinii vibrațiilor la analizoare electronice complexe, cu ajutorul cărora este posibilă și determinarea surselor vibrațiilor.
Din multiplele caracteristice ale vibrațiilor cele mai importante sînt amplitudinea și frecvența acestora. Aparatele folosite la determinarea amplitudinii sînt portabile, acționate de baterii, în care vibrația mecanică este transformată într-un semnal electric al cărui voltaj este proporțional cu amplitudinea vibrației. Analizoarele de vibrație măsoară atît amplitudinea, cît și frecvența pe direcții orizontale, verticale și axiale, determinînd vibrațiile predominante. Întrucît frecvența vibrațiilor este egală cu viteza de rotație a acestor utilaje, sau un multiplu al vitezei, măsurarea frecvenței poate indica în caz de funcționare defectuoasă cauza vibrațiilor.
În cazul existenței de vibrații cu frecvența diferită și în care nici una din frecvențe nu este predominantă, se utilizează un filtru cu frecvența variabilă, care le elimină pe toate, în afara aceleia pentru care este acordat. Analizînd pe rînd toate frecvențele în această metodă, se ajunge la situația determinării cauzelor care le-au generat.
Dispozitivile de măsurat amplitudinea vibrațiilor sînt montate în anumite puncte ale mașinilor rotative și funcționează continuu, declanșînd o alarmă în cazul în care vibrațiile în punctul respectiv ating o anumită amplitudine în timpul funcționării.
Pentru semnalarea unor defecțiuni în funcționarea aparatelor rotative se folosesc și analizoarele de zgomot care semnalează orice funcționare anormală.
Cea de-a două formă de întreținere predictivă folosește pentru determinarea eroziunii, coroziunii și a depunerilor, măsurători ultrasonice și radiografii.

Generatoarele de ultrasunete emit unde cu o frecvență de peste 20 000 cicluri/s întrucît numai astfel de sunete pot traversa majoritatea materialelor. Undele emise de generator trecînd prin peretele țevii sînt parțial reflectate la interfața dintre peretele țevii și mediul interior. Aceste reflecții sînt văzute pe un tub catodic sub forma unor dungi verticale luminoase a căror diferență de amplitudine reprezintă grosimea peretelui. Utilizarea ultrasunetelor prezintă și unele dezavantaje. Astfel, izolația trebuie îndepărtată pentru a asigura un contact intim între emițător și peretele țevii. Dar cea mai mare dificultate constă în faptul că trebuie parcurs fiecare centimetru patrat și aceasta depinde de conștiinciozitatea operatorilor.
Găurile cu muchii ascuțite pot fi detectate cu ușurință cu ajutorul ultrasunetelor, în timp ce acelea cu muchii netede, alungite la un unghi de sub 7 grade, sînt mult mai greu de identificat. Radiografia și, în special, gamagrafia, folosind ca sursă radioizotopii iridiu 192 și cobalt 60, sînt de aceea cele mai răspîndite metode folosite în întreținerea predictivă, printr-o singură expunere fiind posibil controlul unei largi suprafețe din interiorul unui utilaj. În afară de măsurarea grosimii pereților cu ajutorul gamagrafiei se determină grosimea depozitelor în schimbătorul de căldură și în alte utilaje similare fără oprirea acestora.
Utilizarea acestei metode implică aplicarea riguroasă a unor instrucțiuni precise de luarea imaginilor, precum și o interpretare ce se bazează pe numeroase calcule care impun folosirea unui calculator analogic în care rezultatele radiografierii se obțin în mai puțin de două minute.
Un program sistematic de întreținere predictivă, bazat pe cele două categorii de lucrări descrise, oferă avantaje economice considerabile. Pe această cale se pot prelungi perioadele de funcționare dintre două reparații preventive și se pot preveni avarii sau chiar explozii prin oprirea și întocmirea unor utilaje corodate înainte de apariția acestora. Exemplele practice ale acestor rezultate sînt numeroase și nu fac decît să confirme că mai ales în cazul liniilor tehnologice unitare întreținerea predictivă deși nu se găsește decît la început este calea cea mai avantajoasă de întreținere a instalațiilor. În această situație, observă anumiți specialiști din acest domeniu, planificarea unor reparații capitale devine mai puțin formală întrucît înainte de începerea acestora se știe exact ce anume trebuie făcut.

✦ ✦ ✦

★

În Uniunea Sovietică, se va construi una dintre cele mai mari fabrici de polietilenă de presiune mare. Aceasta va costa 300 milioane DM, din care 100 milioane reprezintă valoarea utilajelor ce urmează a fi achiziționate din import vest. Amplasamentul nu a fost stabilit definitiv, va fi aleasă probabil o localitate din Siberia răsăriteană. Investițiile vor dura doi ani și se vor realiza cu asistența tehnică a societății Salzgitter.

★

Uniunea Sovietică cooperează cu Ungaria la construirea, în aceasta din urmă, a patru fabrici de acid azotic diluat, fiecare cu o capacitate anuală de 120 000 t.

★

O nouă instalație pentru fabricarea fosfatului monoamoniacal este în construcție în U.R.S.S. la Kingîsep și urmează să intre în funcțiune în 1973.
În prezent fosfatul monoamoniacal se produce în cadrul combinatelor de la Dzhambul, Kedaynay și Almalyk.
La Dzhambul s-a încercat și se aplică un nou procedeu de granulare, bazat pe presare, care să înlocuiască uscarea granulelor.

★

La Haifa, este în construcție o fabrică de metaonl cu o capacitate de 50 000 t/an, ce urmează să intre în funcțiune în 1972. Aceasta va costa 6 milioane dolari dintre care 2,4 milioane reprezintă valoarea utilajelor importate din Anglia, Germania, Italia și Olanda.
Metanolul va fi utilizat parțial la obținerea formaldehidei în instalația de la Atlit, iar restul se va exporta.

★

Firma cehoslovacă Slovhemija, din Bratislava, cooperează cu corporația iugoslavă Zorka la construirea unei fabrici la Apatin — Iugoslavia, pentru producerea fosforului electrotermic. O mare parte din produsul finit se va exporta în Cehoslovacia.

★

În Statele Unite, la Seal Sands, societatea Chemico construiește una dintre cele mai mari fabrici pentru regenerarea acidului sulfuric rezultat la fabricarea acrilatului și a metacrilatului. Randamentul de recuperare ajunge la 99%. Proiectarea cuptorului de descompunere s-a făcut pe baza datelor obținute într-o instalație-pilot, pe care s-au făcut studii îndelungate.
Construcția unei instalații similare urmează să înceapă în curînd la Huston.

★

Între Ungaria cu Uniunea Sovietică a fost semnat un contract de 12 milioane dolari privind construirea în colaborare a uneia dintre cele mai mari fabrici din lume de azotat de potasiu, cu o capacitate anuală de 160 000 t. Darea în funcțiune va avea loc în 1974. Azotatul de potasiu va fi utilizat, în principal, în agricultură ca îngrășământ.

★

În Polonia, la Torun, se va realiza o instalație pentru fabricarea după procedeul Witten a dimetiltereftalatului, cu o capacitate anuală de 60 000 t, folosind ca materie primă *p*-xilenul ce se produce în cadrul unității de la Plock, situat la 130 km depărtare. Darea în produc-

ție va avea loc la jumătatea anului 1973, o dată cu instalația de *p*-xilen.
Ingineria va fi asigurată de societatea vest-germană Witten.

★

În Cehoslovacia, se construiește în cadrul complexului de la Zaluzi o instalație de oxosinteză pentru fabricarea alcoolilor, folosind ca materie primă propilena.
Utilajele necesare vor fi achiziționate din Japonia.
De asemenea, la Usti — Boemia, se realizează o fabrică ce va produce epiclorhidrină.
Ambele instalații urmează să producă în 1973.

★

În Sardinia, la Sarroch, este în curs de montaj o instalație mare pentru separarea și izomerizarea xilenului, cu o capacitate anuală de 200 000 t, capabilă să prelucreze 300 000 t produse aromatice. Procedeul Japan Gas-Chemical, aplicat în această fabrică, utilizează drept catalizator pentru extragerea și izomerizarea *m*-xilenului o soluție de acid fluorhidric și trifluorură de bor.
Intrarea în funcțiune va avea loc în a doua jumătate a anului 1972.

★

La Oulu — Finlanda, urmează să intre în funcțiune pînă în octombrie 1972 o nouă fabrică de îngrășăminte complexe de tipul: 17,5—17,5—17,5, cu o capacitate anuală de 165 000 t.
Ingineria este asigurată de firma Uhde și costă 4 mil. dolari.
Îngrășăminte NPK obținute se caracterizează printr-o totală solubilitate în apă.
Ca materie primă se folosesc: apatită de Kola, acid azotic, amoniac și clorură de potasiu.
Procedeul aplicat constă în descompunerea rocii fosfatice cu acid azotic, urmată de separarea azotatului de calciu prin extracție cu alcool, după metoda Typpi Oy.
Produsul finit este calitativ identic cu cel obținut din acid fosforic termic sau pe cale umedă purificat.
Azotatul de calciu subprodus este transformat în azotat de amoniu după metoda Hoechst, fiind apoi utilizat la fabricarea nitrocalcarului.
Produsul finit se perlează într-o instalație care aplică procedeul Stamicarbon.
De asemenea, urmează ca în următorii doi ani să se modernizeze și instalația existentă, a cărei capacitate va crește de la 132 000 t/an, NPK, la 165 000 t.

★

În Olanda, la Delfzigl, s-a pus în funcțiune fabrica de solvenți clorurați. Aceasta aplică procedeul Stauffer și produce tetraclorură de carbon, percloretilenă, clorură de metilen și cloroform, însumînd o capacitate anuală de 40 000 t. Investițiile au fost de 5,5 milioane dolari.
În procedeul Stauffer se folosesc ca materie primă metanolul, proprilena și clorul, spre deosebire de procedeul clasic de clorurare a gazului natural sau a acetilenei.

★

În apropierea localității Roseheim, din Bavaria au fost descoperite la o adîncime de 1 200 m zăcăminte de gaze naturale, cu un conținut de metan de minimum 98%.
Gazul natural din Olanda, folosit în prezent în această zonă, conține numai 88% metan.
Conform estimărilor preliminare, debitul zilnic de gaze ajunge la 60 000 m³.
Societatea Texaco este împuternicită cu exploatarea și chimizarea noului zăcămînt.

★

În Israel, în cadrul Complexului chimic de la Arad, a început să producă, începînd din octombrie 1970, fabrica de acid fosforic.
Aceasta are o capacitate anuală de 165 000 t P_2O_5 — pe două linii de fabricație — și aplică procedeul Israel Mining Ind., care constă în descompunerea rocii fosfatice cu acid clorhidric, urmată de extracția cu solvenți.
Produsul finit va fi în întregime exportat.

★

La Castrop-Rauxel, în Republica Federală a Germaniei, a fost dată în funcțiune o instalație de obținere a fosfatului dicalcic pentru zootehnie. Vechea fabrică, dată în exploatare cu 7 ani în urmă și care a servit la îmbunătățirea procesului, a fost închisă.
Fabrica nouă produce zilnic 120 t fosfat dicalcic, avînd posibilitatea de a se extinde și de a utiliza orice tip de rocă fosfatică. De asemenea, au fost rezolvate toate problemele privind poluarea atmosferei și cele legate de apele reziduale.

★

În Uniunea Sovietică, în jurul lacului Baical, au fost descoperite noi rezerve de apatită, evaluate la peste 900 mil. t.
În următorii doi ani urmează să se deschidă o mină și o fabrică pentru prelucrarea acestor roci fosfatice.

★

În nord-vestul Franței, la Donges, este în construcție o nouă fabrică de îngrășăminte concentrate — solide și lichide — pe bază de polifosfați de amoniu, cu o capacitate zilnică de 160 t. P_2O_5. Aceasta va lucra după noul procedeu Kaltenbach — Gardinier și folosește ca materie primă amoniac și acid fosforic de cale umedă.

★

Un al doilea cuptor pentru obținerea acidului superfosforic de cale termică a fost dat în exploatare la Brownfield — Texas.
Capacitatea acestuia nu a fost publicată, s-a comunicat numai că acidul va fi în cantitate suficientă pentru fabricarea zilnică a circa 950 t îngrășăminte lichide, pe bază de polifosfați de amoniu de tipul 11—37—0.

★

În Algeria, la Arzew lîngă Oran, în cadrul combinatului de îngrășăminte cu azot, a intrat în funcțiune fabrica de amoniac. Producția zilnică de amoniac va fi folosită pentru obținerea a 400 t uree, 500 t. azotat de amoniu și 500 t NH_3 pentru export.
Pentru anul 1974 este prevăzut ca producția să se dubleze.

★

O instalație cu o capacitate de 3 000 t/zi îngrășăminte complexe NPK este în construcție la Trombay — India. Aceasta va lucra după procedeul DSM, sortimentul de bază fiind îngrășămîntul 15—15—15.
Producția se va realiza pe două linii de fabricație identice, fiecare cu cîte un turn de perlare de 1500 t/zi.

★

În Uniunea Sovietică, în cadrul rafinăriei din regiunea Moscovei, se construiesc două fabrici petrochimice.
Prima va produce anual 3 000 t paracrezol prin sulfonarea toluenului, iar cealaltă 5 000 t/an 2-terțiarbutilparacrezol, alchilînd paracrezolul cu izobutilenă.
Intrarea în producție este planificată pentru anul 1973.

★

În Republica Federală a Germaniei la Cologne se construiește o fabrică pentru obținerea anuală a 80 000 t izopren pur. Aceasta va aplica metoda pusă la punct de Societatea BASF, într-o instalație pilot care a funcționat mai bine de doi ani.
Ca materie primă se va folosi fracțiunea C_5 rezultată la cracarea cu vapori a benzenului.
Constructorul principal este firma Lurgi.

★

În India, la Ramagundam, se montează cea de-a doua fabrică de îngrășăminte care folosește ca materie primă cărbunele. Aici se vor produce zilnic 900 t amoniac și 1 500 t uree. Valoarea investiției-este apreciată la 39,4 mil. £.
Ingineria și proiectarea este asigurată de Societatea Fert. Corp. of. India.

◇ ◇ ◇

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Determinarea căldurii specifice a lichidelor. Este prezentată o nomogramă cu ajutorul căreia se pot determina rapid căldurile specifice ale unui mare număr (260) de lichide, cu importante utilizări practice. Cu ajutorul nomogramei şi a datelor anexate în tabele se pot determina căldurile specifice ale lichidelor respective în intervalul temperaturilor cuprinse între −100 şi +200°C.

Cernysev, A. K. şi Koptelov, V. G., Chem. Prům., **25 (40)**, nr. 12, dec. 1970, p. 587–591.

Prevederea entalpiilor fazei lichide cu ajutorul ecuaţiei Redlich–Kwong a stării. Ecuaţia Redlich-Kwong a stării combină simplitatea cu un grad de acurateţă satisfăcătoare pentru calcularea proprietăţilor termodinamice în lucrări de inginerie. Ea a fost aplicată pentru calcularea entalpiilor fazei de vapori, precum şi, în formă modificată, la calcularea entalpiilor fazei lichide. În lucrare se studiază acest din urmă aspect în cazul unor compuşi puri sau amestecuri.
Cei doi parametri ai ecuaţiei:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{1/2} V(V + b)},$$

se obţin, pentru fiecare component, din proprietăţile sale de lichid pur, saturat. Constantele de interacţiune binară, necesare pentru explicarea comportării la amestecare a sistemelor binare sau multicomponente au fost stabilite pentru o serie de sisteme, folosind ecuaţia Redlich-Kwong, în vederea prevederii echilibrelor vapori-lichid.
Metoda propusă pentru prevederea entalpiilor este comparată cu altă metodă aplicată la diferite sisteme la care se cunosc date de entalpie determinate experimental.

Joffe, J. şi Zudkevitch, D., Ind. Eng. Chem., Fundam., **9**, nr. 4, noiemb. 1970, p. 545–548.

Coeficienţii de activitate şi numerele de transfer ale soluţiilor apoase de NaCl şi $CaCl_2$ la diferite temperaturi şi concentraţii. Cu ajutorul unei metode bazate pe determinări de FEM au fost stabilite o serie de date pentru coeficienţii de activitate şi numerele de transfer ale unor soluţii apoase de NaCl şi $CaCl_2$, într-un domeniu mare de temperatură (25–70°C) şi de concentraţii (0,001–5M, pentru NaCl şi 0,001–0,097 M, pentru $CaCl_2$).
Dependenţa de concentraţie a numerelor de transfer este în conformitate cu teoria atracţiei interionice a lui Debye-Hückel; în privinţa dependenţei lor de temperatură, s-a constatat că datorită creşterii temperaturii, valoarea se micşorează la jumătate.

Mussini, T. şi Pagella, A., Chim. Ind. (Milano), **52**, nr. 12, dec. 1970, p. 1 187–1 191.

Un studiu cinetic exploraţiv asupra oxidării etilenei pe un catalizator neatenuat de argint pe suport. Oxidarea catalitică a etilenei la oxid de etilenă este o reacţie de importanţă industrială. În lucrare a fost studiată cinetica acestei oxidări folosind un catalizator comercial de argint într-un reactor cu agitare continuă. S-a constatat că în domeniul de temperatură 160–220°C rezultă ca produşi de reacţie numai CO_2 şi H_2O, dar peste 220°C rezultă atît oxid de etilenă, cît şi CO_2 şi H_2O, randamentul în oxid de etilenă crescînd cu temperatura pînă la circa 300°C. Au fost determinaţi coeficienţii de viteză de reacţie, cum şi ordinul de reacţie pentru fiecare etapă, în raport cu etilena şi oxidul de etilenă, folosind numai datele de conversie de circa 15%, în care condiţii fracţia molară pentru oxigen este practic constantă.
Se mai fac unele aprecieri cu privire la moderator.

Alfani, F. şi Carberry, Y. Y., Chim. Ind. (Milano), **52**, nr. 12, dec. 1970, p. 1 192–1 196.

Cataliza omogenă în industrie. După ce se dau cîteva exemple de reacţii de cataliză eterogenă cunoscute în industria petrochimică sînt discutate, comparativ, o serie de reacţii din chimia organică catalizate de soluţii omogene ale unor compuşi de metale de tranziţie, cum sînt: polimerizarea olefinelor, oxidarea olefinelor, hidroformilarea, fabricarea acrilaţilor. Se arată că coordinarea unei molecule de compus organic la un metal de tranziţie poate fi un mijloc de activare a ligandului. Sînt prezentate, din punct de vedere mecanic, mecanismele prin care metalul de tranziţie poate activa molecula de ligand, precum şi exemple de reacţii care pot fi catalizate în acest mod.

Candlin, I. P., Taylor, K. A. şi Thompson, D. T., Ind. Chim. Belge, **35**, nr. 12, dec. 1970, p. 1 085–1 095.

INGINERIE CHIMICĂ

Spălarea turtelor de filtrare. În articol sînt prezentate, în mod exhaustiv, procesele elementare care pot interveni la spălarea turtelor de filtrare, şi anume: procesele hidrodinamice în etapa iniţială a spălării şi transferurile între turtă şi curentul de spălare în etapa a doua a spălării, respectiv transferul între lichidul rezidual şi curentul de spălare şi transferul dintre solid şi lichidul care îl înconjoară. În continuare sînt discutate probleme fundamentale cu privire la curbele de spălare care ilustrează concentraţia în substanţă ce trebuie eliminată de efluentul de spălare în funcţie de timp şi de volumul efluentului.
După ce se stabileşte un bilanţ de materiale, se fac diverse ipoteze care au repercusiuni asupra formei bilanţurilor de materiale. Fiecare ipoteză sau combinare din mai multe ipoteze duce la un model de spălare.
Sînt prezentate, cu exemplificări numerice, trei modele de spălare: modelul stratului subţire cu film stagnant, modelul cu dispersie axială simplă şi modelul de desorbţie după izoterma lui Langmuir.

Tondeur, D., Chim. Ind. (Paris), Génie Chimique, **103**, nr. 21, dec. 1970, p. 2 799–2 808.

Formarea ceţurilor acide. Procedee uzuale de captare. Un nou procedeu prin ţesătură stropită. Se cunosc două familii de ceţuri care se deosebesc net prin originea lor şi mărimea particulelor: ceţuri de origine mecanică, formate prin pulverizarea mecanică a unui lichid, şi ceţuri de origine chimică sau termică, formate prin condensare de vapori.
În articol se definesc caracteristicile esenţiale ale acestor două familii de ceţuri, după care sînt discutate procedeele de captare a ceţurilor de origine termică, insistîndu-se în mod special asupra procedeului de filtrare a unei ceţe printr-o ţesătură stropită. Acest procedeu se bazează pe principiul folosirii ţesăturilor spălate, la captarea ceţurilor conţinînd particule submicronice. Ca material filtrant se folosesc fibre din clorură de polivinil, dar mai ales cele din polipropilenă.
Sînt citate rezultatele practice înregistrate cu acest procedeu în cîteva din instalaţiile industriale.

Muhlrad, W. şi Remillieux, J., Chim. Ind. (Paris), Génie Chimque, **103**, nr. 21, dec. 1970, p. 2 755–2 763.

Regenerarea căldurii pe baza schemei de separare în mai multe trepte aplicate în procesul de obţinere a aluminiului. Prezintă un deosebit interes practic problema regenerării optime a căldurii rezultate în procesul Bayer, la etapa de leşiere în autoclave. Se propune aplicarea în acest scop a unei metode bazate pe determinarea pierderilor energetice în funcţie de entropiile din sistem. Datorită faptului că metoda propusă nu se bazează pe bilanţuri termice, ci pe capacitatea tehnică a căldurii de a efectua un travaliu, este posibilă determinarea eficienţei economice a căldurii recuperate şi stabilirea unor căi practice de valorificare a căldurii. Se prezintă bazele teoretice ale metodei şi un exemplu de calcul.

Kazakov, V. G. şi Fiterman, M. I., Ţvetn. Metalli, **43**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 40–45.

Optimizarea parametrilor funcționali la schimbătoarele de căldură răcite cu aer. O analiză tehnico-economică privind funcționarea schimbătoarelor de căldură răcite cu aer, utilizate în industria chimică, a arătat că în proiectarea acestor utilaje este avantajos să se ia în calcule o temperatură medie de intrare a aerului mai scăzută decît temperatura maximă din cursul unui an. Se indică grafice din care se pot deduce debitele, respectiv vitezele optime ale aerului de răcire, necesare pentru realizarea unei anumite diferențe de temperatură. Se arată în concluzie că, din punct de vedere economic, schimbătoarele de căldură răcite cu aer sînt mai avantajoase decît cele răcite cu apă.

Vampola, J., Chem. Prům., **20 (45)**, nr. 12, dec. 1970, p. 602–605.

Măsurători simultane de transfer de materie și de căldură la o coloană cu picături pentru cercetarea influenței fenomenelor superficiale. Într-o coloană cu picături au fost măsurați simultan, pentru sistemele tetraclorură de carbon – apă și clorbenzen – apă, cu utilizarea acidului acetic, respectiv a acetonei drept component de trecere, coeficienții de transfer de materie și de căldură.
Datele experimentale arată o dependență asemănătoare a celor doi coeficienți de parametrii procesului (concentrația de echilibru a componentului de trecere, diametrul picăturii, tensiunea superficială etc.), ducînd la concluzia validității unei relații simple între cele două fenomene de transfer. Se exclude existența rezistenței superficiale în sistemele considerate; impuritățile tensioactive modifică doar raporturile hidrodinamice în stratul limită al dizolvantului organic.

Schumann, H. și Strobel, W., Chem. Tech. (Berlin), **22**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 648–652.

Proiectarea optimă din punct de vedere termic a unui reactor autotermic pentru sinteza amoniacului. Determinarea coeficientului de transfer de căldură, în funcție de lungimea reactorului, poate conduce la mărirea randamentului într-un reactor autotermic.
În articol acest principiu de optimizare este aplicat la proiectarea unui reactor pentru sinteza amoniacului cu coeficient de transfer de căldură variabil. În analiza efectuată sînt incluse o serie de aspecte economice care duc la reducerea costurilor ținînd seama de lungimea reactorului și randamentul în amoniac. Rezultatele sînt prezentate grafic în formă parametrică și permit aplicarea solicitînd numai un mic calcul electronic în plus. Concluziile arată că, ținînd seama de coeficientul de transfer de căldură, se poate realiza într-un reactor de 5,18 m lungime, o creștere de randament în amoniac de 5,4%.

Murase, A. M., Roberts, H. L. și Converse, A. O., Ing. Eng. Chem., Process Res. Develop., **9**, nr. 4, oct. 1970, p. 503–513.

Experimentarea industrială a unui cristalizor cu circulație lucrînd în vid la fabricarea clorurii de potasiu. Instalația experimentală industrială constă în principal dintr-un cristalizor cu pompă cu elice și utilaje anexe (condensator barometric și un ejector cu abur). Sînt date rezultatele experimentărilor la diferiți timpi de funcționare (19–80 ore), temperaturi și concentrații ale soluției de alimentare și a celei mumă, procentul de cristale în suspensie etc. Pe baza rezultatelor experimentărilor s-a stabilit regimul de lucru a cristalizorului cu circulație în vid și valorile principalilor parametrii (concentrația cristalelor în suspensie, presiunile în separator, temperatura suspensiei ce iese din separator etc.) pentru o productivitate maximă.

Baranov, G. P., Gavrilov, G. R., Belîșev, M. A., Matusevici, L. N. și Bașirov, A. G., Him. Promîșl, nr. 11, noiemb. 1970, p. 835–839.

Optimizarea unui reactor pentru clorura de vinil monomer. Pe baza unui model de hidroclorurarea acetilenei și a reacțiilor de diminuare a activității catalizatorului a fost efectuat un studiu cinetic pentru optimizarea unui reactor pentru obținerea clorurii de vinil. S-a ținut seamă de premise cu privire la viteza de alimentare, raportul molar al reactanților, temperatura de răcire exterioară, temperatura și presiunea din interior etc.
Concluziile au arătat că pentru optimizare trebuie să se mențină aproape constante atît conversia, cît și alimentarea cu catalizator. Calculele cu mașina electronică necesare pentru o completă optimizare necesită 5–15 min.

Ogunye, A. F. și Ray, W. H., Ind. Eng. Chem., Process Res. Develop. nr. **9**, oct. 1970, p. 619–624.

Sedimentarea unor particule neuniforme. Există diferite formulări cu privire la viteza de cădere frînată a unor particule uniforme, care ca element comun au toate o expresie de tipul:

$$\frac{u}{v} = f(\lambda)$$

unde u și v reprezintă vitezele de cădere liberă, respectiv frînată, iar λ – concentrația volumară.
Această expresie a fost preluată și în lucrarea prezentă care tratează problema sedimentării unor particule neuniforme, cu considerarea suspensiei în entitatea ei.
După modul de interacțiune a particulelor au fost deosebite două regimuri, și anume: sedimentarea liberă și sedimentarea frînată, la aceasta din urmă mai putînd fi identificate un regim de sedimentare critic și unul necritic. Sedimentarea liberă poate forma 4 zone, iar sedimentarea frînată 4–6 zone, care diferă între ele în funcție de condiții. Pentru fiecare din zone sînt discutate caracteristicile și procesele de calcul.

Fasoli, U., Ing. Chem. Ital., **6**, nr. 12, dec. 1970, p. 199–204.

CHIMIE ANORGANICĂ

Reducerea sulfatului de sodiu în strat fluidizat cu produsele provenite din piroliza țițeiului. A fost experimentat un nou procedeu de obținere a sulfurii de sodiu prin reducerea sulfatului de sodiu în strat fluidizat, utilizînd drept reducător produsele din piroliza țițeiului.
Drept material inert, folosit pentru formarea stratului fluidizat, se pot utiliza praful de șamotă sau de cocs. Procesul decurge în condiții optime la temperaturi de 750–800°C, iar în cazul introducerii în patul fluidizat a unui adaos de 1% Fe_2O_3 cu rol de catalizator, la 700°C.

Nikitin, V. A., Kunin, V. T. și Șapina, N. D., Izv. Vîssih Ucebn. Zăvadenii, Him. i Him. Tehnol., **13**, nr. 10, 1970, p. 1 477–1 480.

Fluorhidrați. Sînt trecute în revistă metodele de obținere a fluorhidraților metalelor ($NaF \cdot HF$, $KF \cdot HF$, $KF \cdot 2HF$, $KF \cdot 3HF$, $RbF \cdot HF$, $RbF \cdot Hf$, $CsF \cdot 1{,}5HF$, $CsF \cdot HF$, $CsF \cdot 2HF$, $AgF \cdot HF$, $AgF \cdot 3HF$, $TlF \cdot 2HF$ etc.), arătîndu-se că utilizarea metodelor de analiză fizico-chimice și cercetării reacției fluorurilor metalelor cu acidul fluorhidric și soluțiile acestuia au avut ca rezultat obținerea de informații exacte privind compoziția și condițiile sintezei fluorhidraților. Sînt indicate proprietățile fizice și chimice ale hidrofluorurilor: densitate ($LiF \cdot HF$, $RbF \cdot HF$, $BaF_2 \cdot HF$, $CaF_2 \cdot 2HF$ etc.), entalpii de dizolvare în apă, $-\Delta H^\circ$ (kcal/mol), temperaturi de topire, valorile funcțiilor termodinamice pentru o serie de fluorhidrați ($LiF \cdot HF$, $NaF \cdot HF$, $RbF \cdot HF$ etc.), parametrii cinetici ai reacției de descompunere a fluorhidraților metalelor alcalino-pămîntoase. Sînt discutate lucrările privind cercetarea legăturii de hidrogen din fluorhidrați și structura acestora. Articolul are 190 referințe bibliografice.

Opalovskii, A. A. și Fedotova, T. D., Usp. Him., **39**, nr. 12, dec. 1970, p. 2 097–2 121.

Mecanismul, cinetica și echilibrul descompunerii termice a sulfatului de amoniu. Cu ajutorul analizelor termodiferențiale, termogravimetrice și de difracție de raze X a fost studiat mecanismul descompunerii termice a sulfatului de amoniu. S-a constatat că în funcție de temperatură, în prima etapă, la descompunerea termică a sulfatului de amoniu rezultă sulfat de triamoniu și hidrogen sau bisulfat de amoniu, acesta din urmă descompunîndu-se apoi în pirosulfat de amoniu sau acid sulfamic și, în final, în diferite gaze.
Au fost calculate vitezele acestor reacții de descompunere – deamonizarea sulfatului de amoniu și deshidratarea bisul-

fatului de amoniu — energiile de activare respective, precum și presiunea de echilibru a deamonizării sulfatului de amoniu.

Kiyoura, R. și Urano, K., Ind. Eng. Chem., Process Res. Develop, **9**, nr. 4, oct. 1970, p. 489–494.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Obținerea îngrășămintelor ternare lichide pe bază de uree, clorură de potasiu și fosfat de amoniu. În scopul determinării compoziției îngrășămintelor ternare lichide cu conținut maxim de substanțe utile și cu temperaturi de cristalizare sub 0°C, a fost studiată, prin metoda politermică, sistemele cu patru componenți: fosfați de amoniu — uree — clorură de potasiu — apă. Au fost ridicate diagrame ternare pentru diferite raporturi fosfat de amoniu — apă. În intervalul cercetat nu se formează săruri duble sau complecși. Se determină compoziția îngrășămintelor ternare de interes maxim: cu temperatura de cristalizare 0°C, raport $N:P_2O_5:K_2O = 1:1{,}2:0{,}16$ și 34,1% substanțe utile; cu temperatura de cristalizare — 10°C, cu raport $N:P_2O_5:K_2O = 1:1{,}4:0{,}07$ și 33,1% substanță utilă. Cel mai interesant este îngrășămîntul cu raport $N:P_2O_5:K_2O = 1:1:1$ cu 27,6% la 0°C și 26,4% la $t_{cristalizare} = -10°C$.

Kazanski, I. M. și Babenko, A. M., J. Prikl. Him., **43**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 2 390–2 395.

Influența temperaturii de calcinare și a dimensiunilor granulelor asupra procesului de defluorurare a materiilor prime fosfatice. În cadrul Combinatului chimic din Sumsk-URSS defluorurarea concentratelor apatitice se efectuează prin tratament hidrotermal, cu adaos de cuarțit, la temperaturi, în zona de reacție, de 1653–1693°K. Reacția generală care descrie procesul este:

$$n\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + n\text{H}_2\text{O} + m\text{SiO}_2 =$$
$$= 10n\text{CaO} \cdot 3n\text{P}_2\text{O}_5 \cdot m\text{SiO}_2 + 2n\text{HF}$$

Cercetările experimentale efectuate asupra procesului au arătat că constanta de viteză a reacției globale este invers proporțională cu pătratul razei fracției de granule care reacționează. Variația constantei vitezei de reacție cu temperatura are loc în limitele legii lui Arrhenius. Energia de activare în cazul defluorurării granulelor cu raza de $6 \cdot 10^{-3}$ m, determinată experimental, este de $3{,}735 \cdot 10^5$ Jouli/mol (89,2 cal/mol).

Karpovici, E. A. și Konvisar, V. I., Izv. Vissih, Ucebn. Zavadenii Him. I Him. Tehnol., **13**, nr. 10, 1970, p. 1 472–1 476.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Aplicarea procedeului cu gaz metan pentru obținerea sulfului elementar din gazele sulfuroase concentrate din metalurgia neferoasă. Procedeele actuale de valorificare a sulfului din gazele sulfuroase sînt, în general, destul de scumpe. Din acest motiv a fost elaborat un nou procedeu de valorificare a sulfului, bazat pe utilizarea unui agent de reducere accesibil și ieftin, și anume gazul metan. Procedeul, în principiu, are loc conform reacției globale:

$$2SO_2 + CH_4 \rightleftarrows S_2 + CO_2 + 2H_2O.$$

S-a cercetat cinetica reacției de mai sus în intervalul 900–1250°C, la raporturi molare $SO_2:CH_4 = 1{,}3$ și 1,8–2. Studiul tehnico-economic efectuat asupra procedeului de mai sus arată că acesta se caracterizează printr-o eficiență economică ridicată.

Averbuch, T. D., Țvetn. Metalli, **43**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 26–30.

Extragerea catodică a bismutului din aliajele plumb-bismut. S-au efectuat cercetări la scară pilot în vederea purificării prin rafinare anodică a plumbului brut de bismut. Încercările s-au efectuat într-o celulă de electroliză construită special în acest scop, folosind drept electrolit NaOH topit și efectuînd electroliza la temperatura de 340 ± 5°C.

Purificarea anodică a plumbului brut, cu un conținut inițial de 0,29% Bi, s-a efectuat la o intensitate de 530 A și tensiune de 3,5 V, la densitate catodică de curent de 0,42 A/cm². După 9,5 ore s-a obținut la catod o depunere de plumb cu 0,0036%Bi. Rafinarea plumbului bismutos, cu 8,87% Bi, s-a efectuat la o intensitate de 310–345 A și la tensiune de 3,05–3,25 V, la densitate catodică de curent de 0,5–0,9 A/cm². După rafinare, plumbul catodic mai conține circa 0,6% Bi.

Delimarski, J. K., Zarubițchi, O. G., Budnik, V. G. și Aleksaian, I. V., Țvetn. Metalli, **43**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 14–17.

Determinarea umidității pulberii de zinc. Sînt prezentate rezultatele obținute în cazul uscării pulberii de zinc în diferite condiții (la presiune atmosferică și scăzută, la diferite temperaturi) și arătate importanța pe care o are oxidarea materialului, care intervine în decursul uscării, asupra rezultatelor determinărilor. Se propune o metodă de efectuare a determinărilor de umiditate, pe baza unei formule care cuprinde corecțiile necesare, ținînd cont de oxidare și care permite obținerea unor rezultate cu erori minime.

Warczok, J. și Raczka, E., Rudy Metale Nieżelazne, **15**, nr. 10, 1970, p. 538–540.

Influența intensității debitului de aer asupra cineticii de oxidare a sulfurii de zinc granulate. Cercetările experimentale efectuate au arătat că procesul de oxidare a sulfurii de plumb granulate la o anumită temperatură, depinde de cantitatea de aer trecută prin șarjă într-un anumit interval de timp. Din punct de vedere cinetic intensificarea curentului de aer favorizează desfășurarea procesului de oxidare. S-a stabilit că procesul de oxidare cu aer a sulfurii de zinc are un caracter de difuziune și că se poate exprima matematic pe baza ecuației exponențiale a lui Tamann.

Karvan, T. și Malinovski, C., Rudy i Metale Nieżelazne, **15**, nr. 10, 1970, p. 514–517.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Studiul formării feritelor de mangan-zinc din hidroxizii metalelor corespunzătoare. S-au cercetat prin metode chimice, roentgenografice, termogravimetrice și spectrale, condițiile de obținere a feritelor de mangan-zinc în funcție de modul de lucru și de raportul dintre hidroxizii inițiali în sistemul $\alpha\text{-Mn(OH)}_2\text{-}\varepsilon\text{Zn(OH)}_2\text{-}\alpha\text{-FeOOH}$. S-a stabilit că randamentul de obținere a feritelor crește în cazul coprecipitării hidroxizilor metalici, la valori ale *p*H în jur de 12,5, la fierbere, urmată de un tratament hidrotermal la presiuni de 40–65 atm și la temperaturi pînă la 280°C și apoi de calcinare la 1100–1200°C. Feritele obținute au formula chimică $Zn_{0,333}\,Mn_{0,666}\,Fe_2O_4$.

Cealîi, V. P. și Norosadova, E. B., Neorg. Materiali, **6**, nr. 12, dec. 1970, p. 2 170–2 174.

Creșterea unor depuneri epitaxiale de GaAs în sistem deschis. Au fost obținute pelicule epitaxiale de GaAs, în sistem deschis, folosind drept materiale inițiale galiul elementar și triclorura de arsen. S-au stabilit condițiile de creștere a GaAs în funcție de temperatura suportului de depunere (775–850°C), presiunea parțială a vaporilor de $AsCl_3$, viteza curentului de hidrogen. Au fost stabilite metodele pentru calculul vitezei de creștere a peliculelor de GaAs în curent de hidrogen. Atingerea condițiilor apropiate de cele de echilibru se realizează la temperaturi de peste 750°C, la debite ale hidrogenului pînă la 230 cm³/min. Viteza maximă a procesului este limitată de apariția fenomenului de cristalizare spontană a GaAs pe pereții reactorului, fenomen care are loc la temperaturi ridicate și la presiuni considerabile ale vaporilor de $AsCl_3$.

Diakonov, L. I., Maslov, V. N. și Pepeleaev, V. I., Neorg. Materiali, **6**, nr. 12, dec. 1970, p. 2 102–2 105.

CHIMIE ORGANICĂ

Rectificarea azeotropă a divinilbenzenului în prezența crezolilor. Produșii de dehidrogenare ai dietilbenzenului (cu 22% divinilbenzen și 36,4% etilstiren) sînt distilați în prezență de fenol și crezoli. Se dau

izobarele soluţiilor de fenol şi *p*-crezol cu componenţii individuali ai catalizatului. Se descriu un număr de 12 azeotropi (divinilbenzen — orto-, respectiv meta- şi para-crezol, etilstiren-crezoli etc.), pentru care se dau domeniul de distilare, şi conţinutul în crezoli la 20, 60, 760 mm Hg. Pe baza lor se fac experimente la diferite raporturi catalizat-crezoli (pentru diverşi crezoli), obţinîndu-se distilate cu conţinut ridicat în divinilbenzen. Astfel, cu circa 15% *m*-crezol se separă o fracţie la 70,5—85,1°C, reprezentînd 58% gr. şi conţinînd 53,5% etilstiren (94,7%); o fracţie 85,1—92,0°C, reprezentînd 19,9% gr. conţine 89,2% divinilbenzen (71,9%). Randamentele în divinilbenzen pot atinge 86,1%.

Saşkov, I. I., Garber, I. I., Kim, L. M. şi Taplina, N. P., J. Prikl. Him. **43**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 2 488—2 494.

Reacţia acroleinei cu aminele alifatice în fază gazoasă. A fost studiată reacţia acroleinei cu amine alifatice, în prezenţa unui catalizator de compoziţie 85% SiO_2—15%Al_2O_3, cu 1% fluor, la 400°C şi 0,04h^{-1} încărcare, raportul molar acroleină—amine fiind 1:2. Catalizatul, fierbînd în limitele 95—200°C, conţine în cazul amoniacului 20,0% piridină, 69,8% 3-metilpiridină şi 3,7% 3,5-dimetilpiridină. În cazul metilaminei, dimetilaminei şi etilaminei, conţinutul în piridină variază între 2,4 şi 21,7%, în 3-metilpiridină între 70,3 şi 45,7% şi în 3,5-dimetilpiridină între 20,9 şi 2,2%. Cu dimetilamină se formează şi 4,1% pentametilpirol. Restul componenţilor identificaţi sînt diverşi izomeri ai metil-, dimetil-, etil-, şi *n*-propilpiridinei.

Uebel, H. J., Mühlstädt, M. şi Noll, K. K., Chem. Tech. (Berlin), **22**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 679—680.

Stereochimia unor transformări catalitice ale hidrocarburilor ciclice în prezenţa metalelor nobile din grupa a VIII-a. Sînt discutate mecanismele unor reacţii catalitice care au loc în prezenţa catalizatorilor solizi — în principal a metalelor nobile din grupa a VIII-a (Pd/C, Pd/$BaSO_4$, PtO_2, negru de Pt, Pd/$CaCO_3$, Rh/C, Os/azbest, Ni, Ru/C etc). O atenţie deosebită este acordată stereochimiei reacţiilor studiate. Actualele reprezentări conformaţionale pot fi utilizate cu succes la studiul mecanismului de detaliu la o serie de reacţii catalitice eterogene, în special a unor transformări stereochimice a hidrocarburilor ciclice. Sînt examinate şi discutate mecanismele hidrogenării dialchilcicloolefinelor, precum şi a di- şi polialchilbenzenilor, reacţii care au căpătat o mare aplicare. Ambele tipuri de reacţii sînt genetic legate, din care cauză raportul stereoizomerilor obţinuţi poate sluji de criteriu la alegerea unuia sau a celuilalt mecanism de reacţie. Se examinează detaliat reacţia izomerizării de configuraţie a di- şi polialchilciclanilor — reacţia transformării directe a izomerilor arătaţi unul în celălalt. Se arată participarea directă a hidrogenului în această reacţie bimoleculară.
Articolul are 125 de referinţe bibliografice.

Braghin, O. V. şi Liberman, A. L., Usp. Him., **39**, nr. 12, dec. 1970, p. 2 122—2 153.

Alchilarea fosforului roşu cu cloruri şi bromuri de alchil. A fost studiată reacţia de alchilare a fosforului roşu cu clorurile de octil şi decil şi bromurile de hexil, octil, decil şi dodecil (la 215—220°C, timp de reacţie între 24 şi 40 de ore), în prezenţă de iod. Produşii de bază sînt oxizi ai fosfinelor terţiare; ca produşi secundari se obţin acizi fosfonici şi fosfinici.
Randamentul în acizi fosfinici şi fosfonici la alchilarea cu bromuri de alchil este mai mare decît în cazul utilizării clorurilor de alchil (20%, faţă de 9% la acid fosfonic şi 14%, faţă de 3% la acid fosfinic). Introducerea în amestecul de reacţie a acidului fosforic duce la creşterea randamentului în acizii fosfonici şi fosfinici, care devin produşii principali de reacţie. Randamentul în oxizi scade în acest caz pînă la 4—28%, faţă de 48—66% cît fusese în lipsa acidului fosforic, crescînd cel în acizi fosfonici de la 6—28% la 32—64%, iar în acizi fosfinici de la 2—14% la 6—20%.
Metoda de alchilare stabilită este una din cele mai comode metode de obţinere a oxizilor fosfinelor terţiare.

Feşenko, N. G., Koval, A. A. şi Kirsanov, A. V., J. Obş. Him., **40**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 2 385—2 387.

Metanoliza 4-metil-4-fenil-1,3-dioxanului în prezenţa catalizatorilor acizi. A fost supusă metanolizei, în prezenţă de acid sulfuric 2,5% gr., 4-metil-4-fenil-1,3-dioxanul, obţinut din α-metilstiren şi formaldehidă. La un exces de 6:1 molar de metanol şi un timp de refluxare de 6,5 ore se obţine un produs de reacţie conţinînd 64,3% 2-fenil-1,3-butadienă, 13,2% dimeri ai dienei, 6,3% fenilbutenoli şi 5,2% monometil-eterul fenilbutandiolului. Reacţia poate fi condusă pentru a se obţine circa 50% fenilbutenoli, circa 40% 3-fenil-1,3-butandioli, folosindu-se schimbător de ioni KU-2. Conţinutul în dienă creşte pe măsura ridicării conversiei.

Isaguliant, V. I., Rahmankulov, D. L. şi Safarov, M. G., J. Prikl. Him., **43**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 2 524—2 528.

Studiul mecanismului sorbţiei fenolului cu anionitul MVP-3 conţinînd piridină. A fost pusă în evidenţă prin refractometrie şi spectrofotometrie formarea unui complex în reacţia 2-metil-5-vinilpiridinei cu fenolul, complex în care produşii iniţiali se găsesc într-un raport molar de 1:1. Sînt arătate dependenţele: patratului indicelui de refracţie (n^2) de raportul molar metilvinilpiridină: fenol, a densităţii optice (D) de lungimea de undă (λ) a luminii şi de fracţia molară a fenolului pentru unele λ (260, 270, 280 mμ) şi se dau izotermele de sorbţie (totală şi moleculară) ale fenolului de către anionitul MVP-3. Determinarea capacităţii totale de absorbţie a anionitului raportat la fenolul din soluţiile apoase pe seama formării complexului şi a sorbţiei moleculare a permis să se calculeze că pe seama formării complexului în medie revine 83,3% fenol din cantitatea totală absorbită. Sînt date de asemenea valorile necesare determinării şi calculului constantei de instabilitate a complexului. Valoarea medie a acestei constante este 1,17. 10^{-1}mol/l, ceea ce arată instabilitatea complexului fenol—nucleu piridinic al anionitului.

Davankov, A. B., Zveghinţeva, G. B., Zubakova, L. B. şi Subihina, G., J. Prikl. Him., **43**, nr. 10, oct. 1970, p. 2 234—2 238.

Substituţia radicală, cu clor, în compuşi alifatici. II. Selectivitatea şi acţiunea solvenţilor. Continuarea cercetărilor cu privire la repartiţiile izomerilor monocloruraţi obţinuţi prin clorurarea radicalică a hidrocarburilor alifatice (Ind. Chim. Belge, 35, 1970), au permis deducerea unor generalităţi cu privire la relaţia între structura substraturilor şi reactivitatea lor.
În articol sînt prezentate interpretări cu privire la rezultatele experimentale asupra influenţelor substituenţilor, în lumina diferitelor corelaţii structură-reactivitate. În partea a doua, autorul studiază variaţile selectivităţii, în funcţie de solventul folosit, discutînd relaţia dintre selectivitatea reacţiei şi bazicitatea solventului, relaţia dintre selectivitatea reacţiei şi activitatea agentului clorurant, precum şi relaţia dintre selectivitatea reacţiei şi concentraţia solventului aromatic.
Lucrarea are 128 de referinţe bibliografice.

Soumillion, J. Ph., Ind. Chim. Belge, **35**, nr. 12, dec. 1970, p. 1 065—1 083.

Izomerizarea catalizată de baze a acetilenelor. Transpoziţiile prototropice se produc foarte des în sisteme nesaturate.
Articolul cuprinde o scurtă discuţie asupra mecanismului izomerizării, — catalizate de baze — a acetilenelor, cel mai probabil un mecanism carbanionic simplu. În continuare sînt prezentate cele mai recente lucrări cu privire la hidrocarburile monoacetilenice. Atenţie se acordă comportării unor monoacetilene substituite funcţional, precum şi a unor sisteme mai nesaturate, ca, de exemplu: cu duble şi triple legături, diacetilene, triacetilene, poliacetilene existente în natură etc.

Bushby, R. J., Quarterly Rev., **24**, nr. 4, 1970, p. 585—600.

INDUSTRIA ORGANICĂ

Perspectivele producţiei industriale a fenolului din toluen. Pe baza datelor din literatură sînt prezentate perspectivele industriale ale obţinerii fenolului din toluen şi arătate caracteristicile tehnologice ale acestui procedeu, deosebit de avantajos din punctul de vedere al utilizării raţionale a materiilor prime.

Un avantaj al procedeului îl constituie posibilitatea producerii concomitente a acidului benzoic şi a fenolului. Cu toate acestea, din punct de vedere economic, procedeul nu poate concura metoda Raschig şi nici procedeul cumen. Se prezintă în tabele date economice comparative asupra principalelor tehnologii utilizate în producţia fenolului.

Polaczek, J. şi Pajda, A., Przem. Chem., **49**, nr. 12, dec. 1970, p. 713–716.

Influenţa unor fenoli substituiţi asupra descompunerii hidroperoxizilor. S-a studiat cu ajutorul metodei polarografice descompunerea hidroperoxidului de *terţ*-butil în prezenţă de fenoli substituiţi. Ca inhibitori s-au utilizat: 2,4,6-tri-*terţ*-butilfenolul, 2,6,-di-*terţ*-butilfenolul, 2,4,6-tri-metilfenolul, 3-metil-6-*terţ*-butilfenolul, 2,5-di-*terţ*-butilhidrochinona, 2,5-di-*terţ*-amilhidrochinonă. Sînt date curbele cinetice de consum al hidroperoxidului de *terţ*-butil în prezenţa acestor fenoli la 30°C. Viteza de descompunere a hidroperoxidului nu este practic influenţată nici de monofenoli, (substituiţi în orto – sau nesubstituiţi), nici de *bis*-fenoli [2,2' -metilen-*bis* (4-metil-6-*terţ*-butilfenol)] observîndu-se o creştere însemnată a vitezei de descompunere în cazul utilizării hidrochinonei şi a derivaţilor acesteia (datorată, probabil, formării intermediare de chinone care reacţionează cu hidroperoxidul). La 60°C mono- şi *bis*-fenolii încetinesc viteza de descompunere a hidroperxidului de *terţ*-butil, pe cînd hidrochinona şi derivaţii acesteia o măresc.

Ghinţberg, E. G., Gurianova, V. V. şi Kovarskaia, B. M., J. Obş. Him., **40**, nr. 10, oct. 1970, p. 2 319–2 320.

Separarea şi purificarea butadienei prin rectificare extractivă cu acetonitril. A fost cercetat procesul de separare şi purificare a butadienei de compuşii acetilenici printr-o rectificare extractivă în două trepte cu acetonitril în instalaţie de laborator şi industrială experimentală. Se dau coeficienţii de volatilitate relativă (αp) şi de activitate relativă a hidrocarburilor fracţiei C_4: *n*-butan, izobutan, izobutenă, butenă-(1), butadienă-(1,3) şi -(1,2), butină-(1) şi -(2), la 50°C în prezenţa diferitelor cantităţi de acetonitril (70, 80, 100%); dependenţa coeficienţilor de volatilitate relativă *cis*-butenă γ-butadienă în funcţie de raportul în greutate a hidrocarburilor în soluţie la utilizarea diferiţilor dizolvanţi (acetonitril anhidru, acetonitril cu conţinut de 5% şi 10% apă, dimetilformamidă anhidră), solubilitatea reciprocă a componenţilor în sistemul *n*-butan-acetonitril, dependenţa temperaturilor de fierbere a soluţiilor de butadienă în acetonitril de conţinutul în butadienă al soluţiei la 5 atm. Se prezintă schema de principiu a procesului de separare şi purificare a butadienei prin rectificare extractivă cu acetonitril. Pentru experimentări industriale se indică compoziţia produşilor de la separarea fracţiei C_4 provenite din piroliza avansată a benzinei, precum şi pierderile la exploatare în cazul separării şi purificării unei tone de butadienă.

Pavlov, S. I., Gorşkov, V. A., Zaikina, T. G., Buşin, A. N. şi Skorikova, V., Him. Promîşl., nr. 11, noiemb. 1970, p. 810–814.

Alchilarea benzenului cu etilenă în prezenţa catalizatorului de trifluorură de bor pe oxid de aluminiu. A fost studiată alchilarea benzenului cu etilenă şi transalchilarea benzenului cu polietilbenzeni în prezenţa trifluorurii de bor depuse pe oxid de aluminiu. Experimentările s-au efectuat pe o instalaţie-pilot. Sînt prezentate datele experimentărilor obţinute la alchilarea benzenului cu etilenă: dependenţa randamentului produşilor de alchilare a benzenului cu etilenă de temperatură (75–150°C), la presiuni de 3–10 at, şi rezultatele alchilării. Principalii parametrii ai procesului sînt: viteza volumară, raportul molar benzen: etilenă, cantitatea de BF_3; alchilatul conţine 6–20% etilbenzen, conversia etilenei fiind 30–100%; randamentul total în produşii de alchilare atinge 80%, randamentul în etilbenzen fiind pînă la 70%. O fracţie polietilbenzenică s-a utilizat la transalchilare. Sînt date rezultatele obţinute la 15 atm cu 0,1% BF_3 la temperaturi de 120–180°C; conversia polietilbenzenilor variază între 30 şi 78%, randamentul în etilbenzen fiind foarte ridicat.

Kozorezov, I. I., Rusakov, A. P. şi Kuleşova, A. N., Him. Promişl., nr. 11, noiemb. 1970, p. 815–817.

Cercetări asupra sintezei fosfurii de trietil. Fosfura de trietil este un produs intermediar important pentru sinteza unor derivaţi organofosforici, utilizaţi în agricultură cu rol de pesticide. Obţinerea produsului se bazează pe reacţia:

$$PCl_3 + 3C_2H_5OH + 3B \rightarrow (C_2H_5O)_3P + 3B \cdot HCl,$$

în care B este o substanţă capabilă să lege acidul clorhidric, de obicei o amină. Sînt prezentate rezultatele experimentale obţinute în urma aplicării unui nou procedeu, în care drept agent de legare a acidului clorhidric se utilizează amoniacul. Noul procedeu, după cum rezultă din bilanţul de materiale, este simplu şi economic.

Ciesliakowa, L., Malinowski, R. şi Sledzinski, B., Przem., Chem., **49**, nr. 12, dec. 1970, p. 737–740.

Dezvoltarea unor noi produse din industria de lacuri şi vopsele. Articolul prezintă o privire de ansamblu asupra noilor realizări şi aplicaţii din industria lacurilor şi vopselelor, şi anume referitoare la materiale speciale de acoperiri, vopsele pentru construcţii, vopsele pentru menţinerea în stare bună şi protecţie, vopsele pe bază de apă, vopsele ignifuge, vopsele stabile la căldură şi termoizolante, vopsele pe bază de răşini epoxidice, vopsele pe bază de poliuretani, vopsele pe bază de răşini alchidice, acoperiri pe bază de siliconi, alte diferite vopsele şi acoperiri pe bază de răşini sintetice.

Brushwell, W., Farbe Lack, **77**, nr. 1, ian. 1971, p. 37–43.

Pătrunderea clorurii de sodiu prin pelicule de vopsele pe bază de răşini alchidice. Cunoaşterea vitezei de difuziune a clorurii de sodiu prin pelicule de vopsele este deosebit de importantă la alegerea vopselelor pentru protecţia obiectelor metalice expuse mai ales climei marine, întrucît clorura de sodiu este un agent foarte agresiv. În lucrare a fost studiată difuziunea prin pelicule de vopsele pe bază de răşini alchidice (acizi graşi din ulei de in modificaţi cu răşină alchidică de pentaeritrită) ale unor soluţii de NaCl şi Na_2SO_4, cu izotopi radioactivi de Na, Cl şi S. S-a constatat că ionii Cl^- şi SO_4^{2-} nu pot pătrunde prin filmele neporoase de răşini alchidice, pe cînd ionii Na^+ le pot străbate cu un coeficient de difuziune mediu de $2{,}3 \cdot 10^{-13}$ cm/s. Ca atare, prezenţa clorurii de sodiu la interfaţa suprafeţei metalice/vopsea, sau între straturi de vopsea, poate duce la o deteriorare a vopselei dacă aceasta este expusă acţiunii apei, ceea ce se observă după apariţia unor bule.

Svoboda, M., Kuchyňka, D. şi Knápek, B., Farbe Lack, **77**, nr. 1, ian. 1971, p. 11–15.

COLORANŢI

Coloranţi cianinici cu doi cromofori conjugaţi. Au fost sintetizaţi noi coloranţi *bis*-cianinici, formaţi din cîte două molecule de tiazolindocarbocianină sau de tiazoltiocarbocianină, legate între ele printr-un nucleu *m*-fenilenic în poziţiile 3,3′ ale ciclurilor tiazolice. Cianinele sintetizate prezintă un tip special de solvatocromie, caracterizat prin faptul că în solvenţi puternic polari spectrele lor de absorbţie diferă sensibil de spectrele de absorbţie obţinute în solvenţi slab polari. Autorii explică acest tip de solvatocromie prin existenţa unor dereglări spaţiale în moleculele *bis*-cianinelor arătate.

Muşkalo, J. L. şi Kipriianov, A. J., Ucr. Him. J., **36**, nr. 12, dec. 1970, p. 1 240–1 245.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea bazelor piridice, a hidrocarburilor aromatice şi a cetonelor în apele reziduale prin cromatografie de gaze. Pentru determinarea directă a bazelor piridice, a hidrocarburilor aromatice şi a cetonelor în apele reziduale fenolice, fără nici un fel de prelucrare pre-

alabilă a probelor, se poate utiliza o metodă de cromatografie de gaze, cu injecție directă a probelor în coloane. Se descrie modul de lucru și se indică reactivii necesari pentru determinare. Concentrațiile decelabile ale piridinei și ale omologilor acesteia în apele reziduale sînt de peste 40 mg/l, iar a hidrocarburilor aromatice și a cetonelor, de peste 100 mg/l. Determinarea α-pirolinei și a benzenului în prezența altor compuși nu este sigură la concentrații mai mici. Cea mai indicată fază staționară pentru determinarea bazelor piridice este trietanolamina, iar pentru determinarea hidrocarburilor aromatice și a cetonelor, amestecul de trietanolamină și „Tween 60".

Novotny, J. Chem.. Prûmysl, **20 (45)**, nr. 12, dec. 1970, p. 575—579,

Determinarea prin extracție urmată de fotometrare a indiului și galiului cu ajutorul 5,7-dibromoxichinolinei. S-au cercetat condițiile de separare prin extracție, urmată de determinarea fotometrică, a elementelor din subgrupa aluminiului (indiu și galiu), cu ajutorul 5,7-di-bromoxichinolinei (di-bromoxinei). Extracția indiului s-a efectuat cu acetat de etil, iar cea a galiului cu dicloretan. S-a stabilit că în cazul folosirii pentru extracție a reactivilor de mai sus, sensibilitatea determinărilor este mai mare decît cea care se poate atinge în cazul agentului uzual de extracție, cloroformul. În complecșii formați, raportul $(In^{3+}(Ga^{3+})) : (di\text{-}bromoxină) = 1:3$.

Nguen Și Zung și Javorski, F. G., Ucr. Him., J., **36**, nr. 12, dec. 1970, p. 1 273—1 278.

Aplicarea unor reacții solid-gaz și lichid-gaz în chimia analitică. Dintre cele cinci tipuri de reacții între două faze aplicate, în chimia analitică, două tipuri, și anume reacțiile dintre gaze cu solide sau lichide, au scopul să îndepărteze selectiv unul sau mai multe gaze dintr-un amestec.

În articol sînt descrise reacțiile care sînt sau pot fi adecvate pentru separarea selectivă a gazelor uzuale: hidrogen , oxigen, vapori de apă, bioxid de carbon, monoxid de carbon, oxizii de azot, clor și oxizii de sulf.

Articolul are 54 de referințe bibliografice.

Belcher, R., Z. Chem., **10**, nr. 12, dec. 1970, p. 455—459.

Polarografia în sulfamat de amoniu topit. A fost studiată comportarea polarografică în sulfamat de amoniu topit la 162 ± 0,2°C, a cationilor Cd(II), Co(II), In(III), Ni(II), Pb(II), Sn(II), Tl(I), Zn(II). Rezultatele experimentale au dovedit aplicabilitatea ecuației Heigrovsky-Ilkovic la reducerea polarografică a cationilor examinați. Au fost stabiliți potențialele de semiundă și coeficienții de difuziune.

Bartocci, V., Marassi, R. și Puciarelli, F., Chim. Ind. (Milano), **52**, nr. 12, dec. 1970, p. 1 201—1 203.

DIVERSE

Posibilitățile tehnice pentru arderea reziduurilor industriale. Dezvoltarea industriei chimice, legată de exigențele crescînde ale protecției apelor și atmosferei, face să se acorde o importanță sporită eliminării reziduurilor. Sînt discutate modalitățile de ardere pentru îndepărtarea acestora. Tehnica arderii este condiționată de proprietățile combustibile ale reziduurilor (valoare termică, stare de agregare, punct de inflamabilitate, conținut în cenușă). Prepararea depinde de starea de agregare și constă în măcinare, deshidratare, decantare etc. Pentru ardere sînt deschise dispozitive permițînd arderea completă și funcționarea sigură și continuă: sobe cu cameră și mufă, cuptoare rotative, cuptoare cu strat fluidizat. Sînt indicate posibilitățile de valorificare a căldurii, căile de eliminare a gazelor de ardere și a cenușii.

Nerdel, W., Chem. Tech. (Berlin), **22**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 670—672.

Hidrofobizarea mineralelor argiloase cu săruri cuaternare de amoniu. În ultimul timp și-au găsit o serie de aplicații practice mineralele organofile disperse, obținute pe calea adsorbției de schimb dintre aceste minerale (în general argile) și substanțe organice. S-au obținut derivații organofili ai bentonitelor și a caolinelor prin tratarea acestora cu amine macromoleculare și cu săruri cuaternare de amoniu. Au fost stabilite caracteristicile structurale ale produșilor sintetizați și s-a stabilit că hidrofobizarea maximă se realizează prin înlocuirea totală a cationilor de schimb ai argilelor prin cationii sării utilizate în reacție. S-a stabilit, de asemenea, că în sistemul „cauciuc—benzen—agent de umplutură modificat" se obțin caracteristici structurale și de elasticitate maxime atunci cînd agentul de umplutură este parțial hidrofobizat.

Rudi, V. P., Albota, N. K. și Denisenko, V. P., Ucr. Him. J., **36**, nr. 12, dec. 1970, p. 1 231—1 234.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14 Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 43404

UZINA «AZUR» TIMIȘOARA

Splaiul Peneș Curcanul nr. 3—5
Telefon Telex 22130 013202.

Produce și livrează:

- **Detergenți de tip „Perlan“**
- **Detergenți lichizi de tip „Deval“**
- **Auxiliari textili**
- **Auxiliari pentru industria de pielărie**

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE LACURI ȘI VOPSELE

Produsele noastre se fabrică în instalații moderne cu materii prime de bună calitate și pot satisface cele mai exigente dorințe.

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE — BUCUREȘTI

COMBINATUL CHIMIC VICTORIA

FĂGĂRAȘ JUD. BRAȘOV
Str. Aleea Uzinei nr. 8,
telefon interurban 3.

LIVREAZĂ:

— Amoniac
— Acid azotic 98% și 53%
— Sulfat și hidrat de hidrazină
— Bicarbonat de amoniu tehnic
— Bicarbonat de amoniu alimentar
— Acid sulfuric tehnic
— Acid sulfuric fumans (oleum)
— Acid sulfuric pentru acumulatori
— Sulfit de sodiu tehnic anhidru
— Sulfit de sodiu cristalizat pentru uz fotografic
— Metanol de sinteză
— Formaldehidă tehnică
— Paraformaldehidă
— Hexametilentetramină tehnică
— Hexametilentetramină farmaceutică
— Adezivi ureoformaldehidici pentru industria lemnului (Urelit P, C, R)
— Rășini ureoformaldehidice pentru împîsliturі de sticlă (Urelit I.S.)
— Rășini ureoformaldehidice pentru apreturi textile (Viopret T.R.)

— Schimbători de ioni:
  — Vionit CS-3 — cationit puternic acid
  — Vionit AT-1 — anionit puternic bazic
  — Vionit AS-1 — anionit mediu bazic
— Nitroceluloze:
  — N.C. umectată cu etanol (E. 510, E. 620, E. 730, E. 950, E. 1140)
  — N.C. plastifiată pentru lacuri
  — N.C. pigmentată: albă, galbenă, albastră, verde, roșie și neagră
  — N.C. pentru celuloid
  — N.C. pentru explozivi minieri

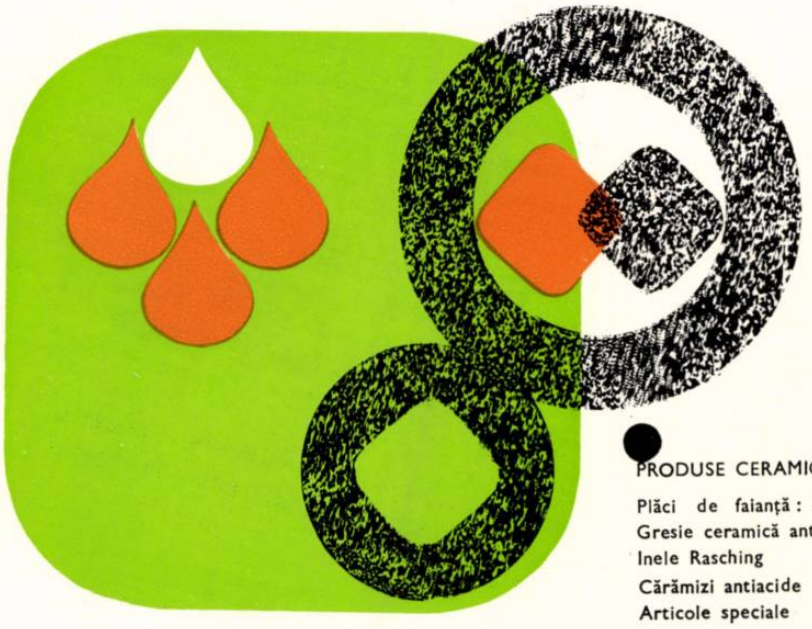
COMBINATUL CHIMIC TÎRNĂVENI

TÎRNĂVENI TÎRNĂVENI TÎRNĂVENI

PRODUCE:

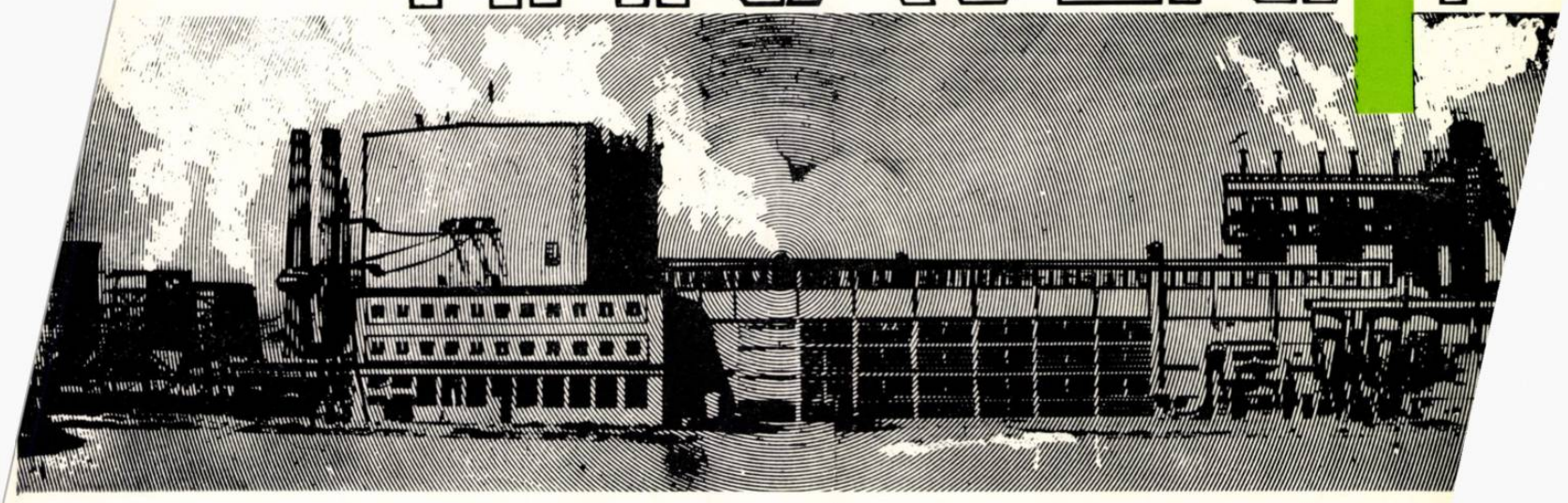
PRODUSE CHIMICE:

Carbură de calciu (carbid) • Bicromat de sodiu • Sulfat de aluminiu • Oxid de zinc cal. I și II • Acid sulfuric tip D • Sodă caustică soluție • Policlorură de vinil tip E • Acid clorhidric • Hipoclorit de sodiu • Clorură de calciu calcinată • Sulfat de sodiu anhidru • Oxigen comprimat • Azot comprimat • Alaun de amoniu • Sulfoaluminat de calciu • Sulfat de sodiu farmaceutic



PRODUSE CERAMICE

Plăci de faianță: albe și colorate
Gresie ceramică antiacidă
Inele Rasching
Cărămizi antiacide
Articole speciale



GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE TÎRNĂVENI

FABRICA
ANTICOROZIVUL

PRODUCE

— Elaborează materiale și procedee de aplicare menite să apere suprafețele de metal, beton și lemn de acțiunea agenților chimici agresivi.

— Produce armături și pompe anticorosive din metale protejate anticorosiv, grafit impregnat, cît și din materiale plastice rezistente la agenți corosivi.

— Confecționează din materiale plastice utilaje și construcții rezistente la agenți chimici.

— O gamă largă de chituri și mortare rezistente la diverse medii corosive.

— Adezivi necesari aplicării protecțiilor și confecționării unor utilaje.

— Cauciuc spongios pentru diverse scopuri.

FABRICA «ANTICOROZIVUL»
BUCUREȘTI, ȘOS. VITAN Nr. 112

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE
ȘI COLORANȚI

FABRICA DE ANTIBIOTICE - IAȘI

PRODUCE

AMPICILINA sodică

6 — (D) — α-aminofenil acetamido penicilat de sodiu

Acțiune terapeutică: Ampicilina este o penicilină semisintetică, cu spectru larg, rezistentă la acțiunea acizilor, dar inactivă de către penicilinază. Spectrul său de acțiune cuprinde germeni Gram negativi (Esch coli, Proteus vulgaris și mirabilis, salmonella, Shigella, H. influenzae Neisseria catarrhalis) și Gram pozitivi (Staphilococus aureus, Streptococcus haemoliticus, viriolans și faecalis, Diplococcus pneumoniae.

Față de germenii Gram negativi activitatea sa este în unele cazuri superioară celei a tetraciclinei și cloramfenicolului și de 10 ori mai puternică decît a penicilinei G.

Indicații: tratamentul infecțiilor respiratorii, urinare și digestive cu germeni sensibili la penicilină.

Flacoane a 250 și 500 mg ampicilină anhidră.

METICILINA

2,6-dimetoxipenicilina sodică monohidrat — flacoane.

Flacoane conținînd: 1 g dimetoxibenzamido penicilinat de sodiu monohidrat.

Acțiune terapeutică: penicilină de semisinteză activă față de stafilococii producători de penicilinază, rezistenți la alte peniciline. Fiind distrus de sucul gastric Meticilina se administrează exclusiv parenteral.

Indicații: infecții cu stafilococi rezistenți la penicilinele uzuale, infecții complexe (plăgi și arsuri suprainfectate) septicemii.

OXACILINA

5-metil — 3-fenil — 4-izoxazolil penicilină sodică monohidrat.

Acțiune terapeutică: penicilină de semisinteză cu administrare orală, rezistentă la acțiunea sucului gastric și parenterală — intramuscular cu spectru de acțiune asemănător penicilinei G fiind activă și în infecțiile cu stafilococi penicilino-rezistenți.

Indicații: infecții stafilococice, rezistente la penicilină G, abcese pulmonare, osteomielite, endocardite, furuncule, plăgi infectate, strepto și pneumococii.

Flacoane a 250 și 500 mg oxacilină sodică monohidrat.

SOLVOCILIN®

Rolitetracyclinum (D C I)

Flacoane conținînd 300 mg PMT echivalentul a 0,275 g tetraciclină clorhidrică (pentru administrare intravenoasă) și 0,350 mg PMT (pentru administrare intramusculară).

Acțiune terapeutică: derivat al tetraciclinei cu spectru de acțiune asemănător cu al acesteia.

Indicații: infecții cu germeni sensibili la tetracicline, infecții pulmonare (bronhopneumonii, pneumonii, bronșiectazii infectate, pneumonii mixte, ornitoză), infecții ale căilor biliare (colecistită, colangită acută), infecții urinare (pielonefrite, cistite) infecții ginecologice (avorturi febrile, endometrite, postabortum), septicemii cu germeni sensibili, meningite, endocardite, bruceloză, rickettsioze, mono nucleoză infecțioasă, imipietigo, furunculoză, erizipel, gonoree, lues.

Floacoane conținînd 300 mg PTM (pentru administrare intravenoasă) și flacoane conținînd 0,350 mg PMT (pentru administrare intramusculară, se va fabrica din anul 1971).

COMBINATUL DE INGRASAMINTE CHIMICE

TURNU MAGURELE

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

UREE GRANULATĂ

- Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg.

TREI TIPURI DE ÎNGRĂȘĂMINTE COMPUSE GRANULATE:

I: 16—48—0 (16% N; 48% P_2O_5; O% K_2O)

II: 23—23—0 (23% N; 23% P_2O_5; O% K_2O)

III: 13—26—13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

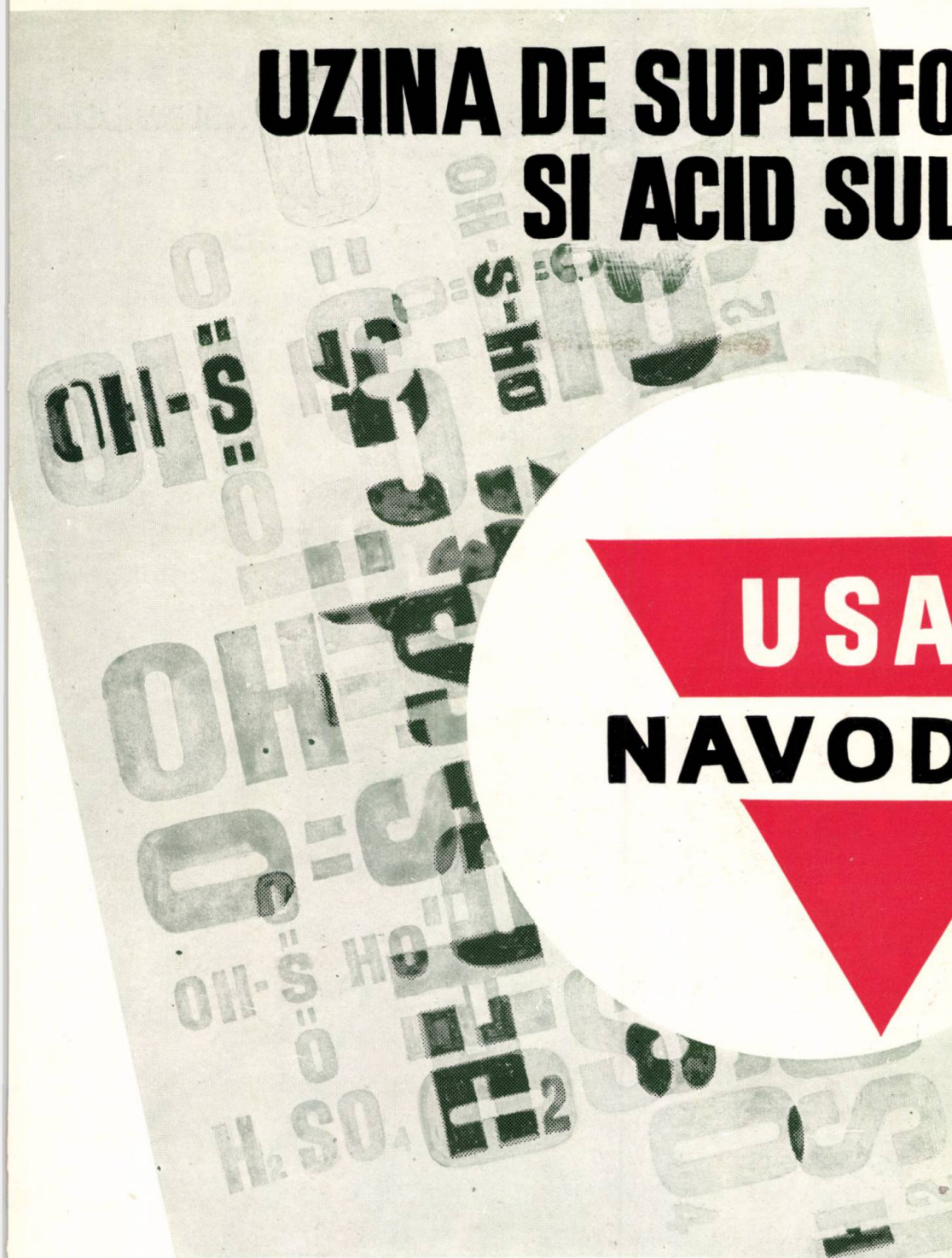
ACID SULFURIC TEHNIC CU CONCENTRAȚIA 95,5—98,5%

ÎNGRĂȘĂMINTE AGRICOLE COMPUSE GRANULATE N.P.K.

FLUOROSILICAT DE SODIU

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE BUCUREȘTI

UZINA DE SUPERFOSFATI SI ACID SULFURIC



USAS NAVODARI

Produce:

PENTRU INDUSTRIE

Acid sulfuric tehnic
Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
Acid sulfuric reactiv
Nămol selenios
Cenuşi de pirită cu 52% Fe
Acid fosforic
Acid fluosilicic
Criolit
Fluorură de sodiu
Fluorură de aluminiu tehnică
Fluorotitanat de potasiu
Bioxid de siliciu coloidal
Bioxid de zirconiu
Utilaj chimic

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat concentrat granulat
46—48% P_2O_5
Superfosfat simplu pulbere
18—20% P_2O_5
Superfosfat simplu granulat
18—20% P_2O_5

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — BUCUREŞTI

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE RÎMNICU VÎLCEA

MUNICIPIUL RÎMNICU VÎLCEA

Județul Vîlcea

Obține pe baza unor tehnologii moderne de un înalt nivel tehnic următoarele produse:

1. PRODUSE DE OXO-SINTEZĂ CU CALITĂȚI SUPERIOARE:

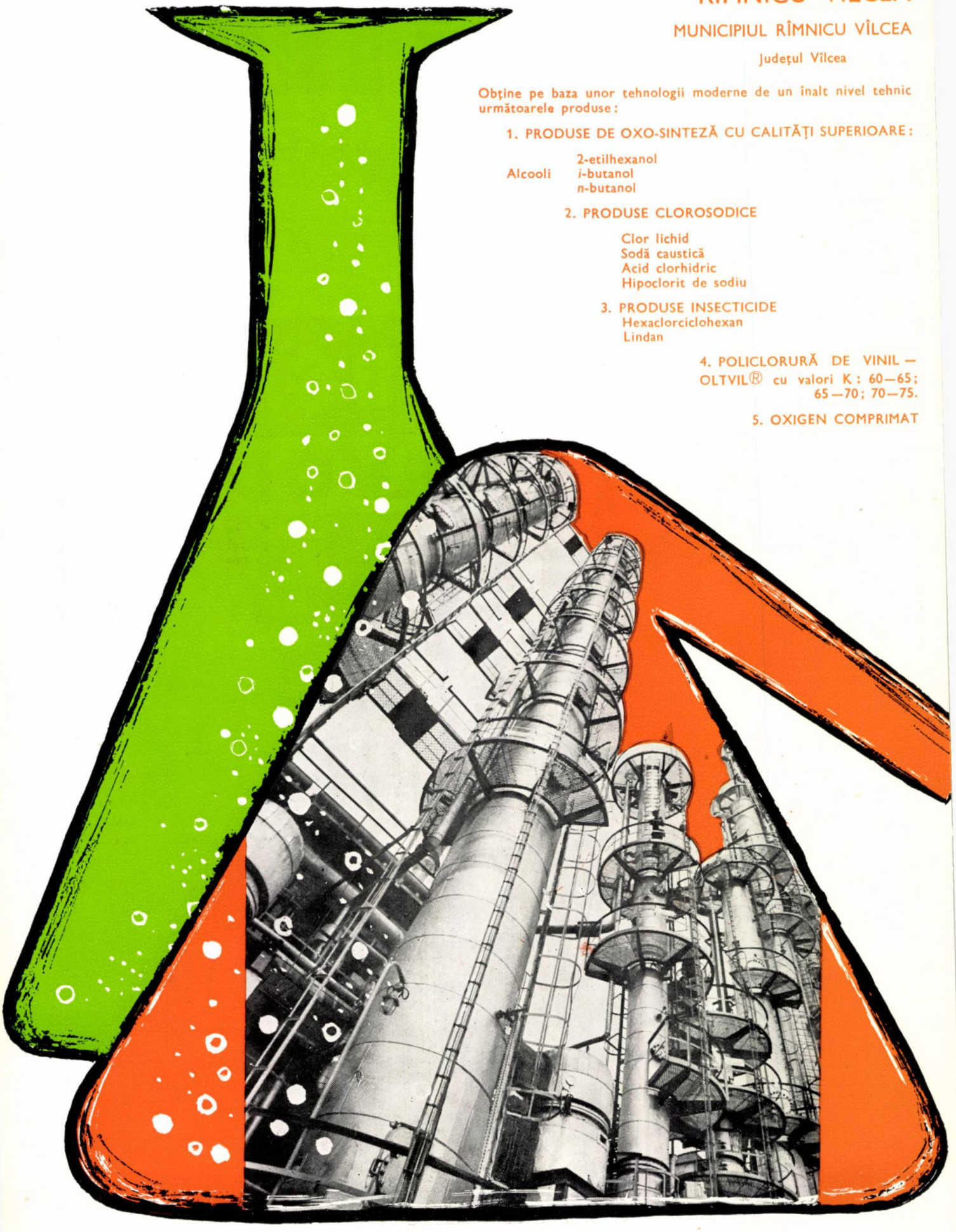
Alcooli
- 2-etilhexanol
- *i*-butanol
- *n*-butanol

2. PRODUSE CLOROSODICE
- Clor lichid
- Sodă caustică
- Acid clorhidric
- Hipoclorit de sodiu

3. PRODUSE INSECTICIDE
- Hexaclorciclohexan
- Lindan

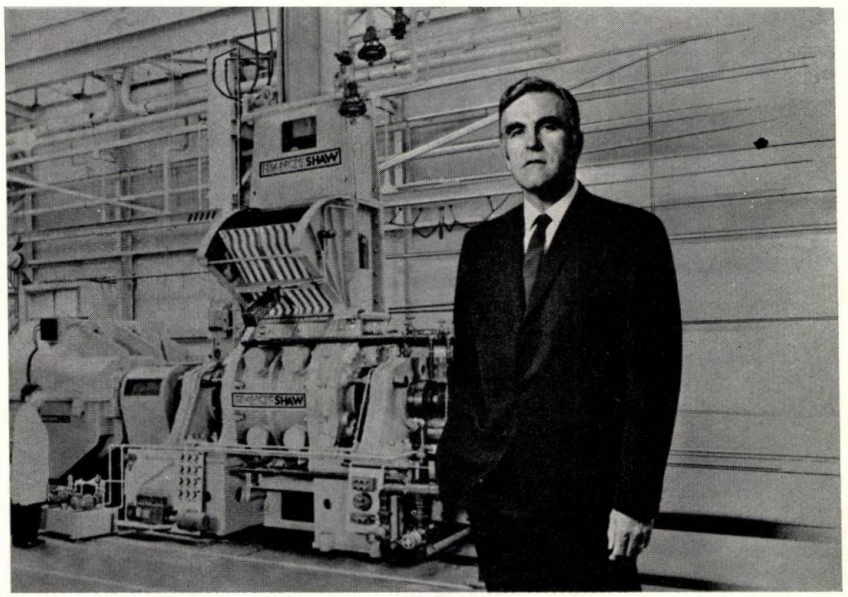
4. POLICLORURĂ DE VINIL — OLTVIL® cu valori K: 60—65; 65—70; 70—75.

5. OXIGEN COMPRIMAT



PENTRU O AMESTECARE MAI EFICIENTĂ,

întrebați pe un specialist



Intermixul este recunoscut pe plan mondial pentru eficacitatea principiului său de amestecare internă. Nici o metodă de amestecare nu s-a dovedit mai eficientă în ceea ce privește satisfacerea cerințelor de producție și viteză mereu crescînde.

Amestecare de mare eficacitate
Acțiunea unică a rotorului Intermix, vestit în lumea întreagă, asigură dispersia completă, deoarece cea mai mare parte a acțiunii de amestecare se produce între rotoarele care se îmbucă între ele.

Temperatura uniformă controlată
Modelul rotorului permite ca suprafețele în contact cu amestecul să fie răcite cu apă sau încălzite cu vapori. Mașini individuale și instalații complete, precum și studii pentru industria cauciucului și industria plastică.

Îndelungata noastră experiență în domeniul proiectării și construirii de mașini pentru industria cauciucului și pentru industria de materiale plastice ne permite să construim instalații complete, asigurînd inclusiv instalarea și punerea lor în funcțiune. Aceste ample servicii ale firmei Francis Shaw pot fi obținute în lumea întreagă.

Este vorba de specialistul Brian Ward. El este director la firma Francis Shaw. Nimeni nu știe mai mult despre cerințele amestecării moderne și despre posibilitatea de a armoniza o înaltă producție cu maximum de economie.

FRANCIS SHAW

FRANCISSHAW

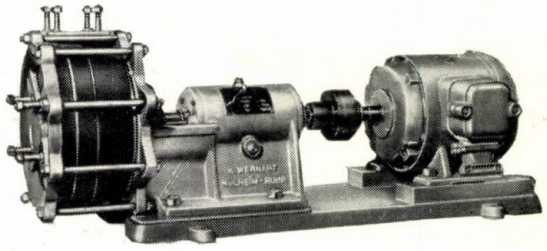
Alegerea sistemului de alimentare și evacuare
Se oferă sisteme complete sau semi-automatizate cu ușă glisantă sau ușă ghilotină.
Instalația Intermix produsă de Shaw prezintă caracteristici de proiectare ale căror avantaje practice au fost studiate și demonstrate în laboratoarele noastre moderne de cercetări, în care putem reproduce orice condiție de funcționare.
Constructori de utilaje pentru industria cauciucului și industria materialelor plastice.

FRANCIS SHAW & CO. LTD.

Sediul birourilor de vînzare: Manchester, England.
Telegrame: Calender Manchester. Tel.: 061—223 1313 (15 linii) Telex: 667057
Birouri la Londra, Birmingham și în Canada
Agenți și deținători de licențe în lumea întreagă.
P 3504.

PUBLICOM

Alegerea corectă este hotărîtoare!



În special în cazul transportului de acizi şi alte substanţe agresive. Alegerea judicioasă a materialului de fabricaţie în raport cu substanţele de transportat, conferă pompelor noastre toate calităţile necesare unei pompe de acizi. Pompele Wernert sînt apreciate de un cerc larg de beneficiari în întreaga lume.
Indicaţi tipul de substanţă care urmează să fie transportată şi noi alegem materialul optim pentru pompele D-voastră, ca, de exemplu, răşini fenolice, asplit presat, PVC, polipropilenă, polietilenă cu greutate moleculară mare sau alte materiale plastice moderne.
În anul 1928 am produs prima pompă din material plastic pentru transportul acizilor.

Şi de a această dată construim mereu no tipuri, elaborăm noi proiecte. Spre exemplificare, prezentăm pompa noastră RCH 1000: este fabricată din polietilenă de joasă presiune, cu greutate moleculară mare.
Acest material este caracterizat printr-o deosebită rezistenţă la agenţi chimici şi rezistenţă mare la uzură. Specialiştii noştri merg în pas cu progresul rapid, deci în avantajul D-voastră. Vă punem la dispoziţie experienţa noastră pentru rezolvarea problemelor D-voastră. În acest fel puteţi realiza o scădere a preţului de cost şi o creştere a productivităţii.
Vă rugăm să ne scrieţi, şi noi vă vom răspunde imediat conform dorinţelor D-voastră.

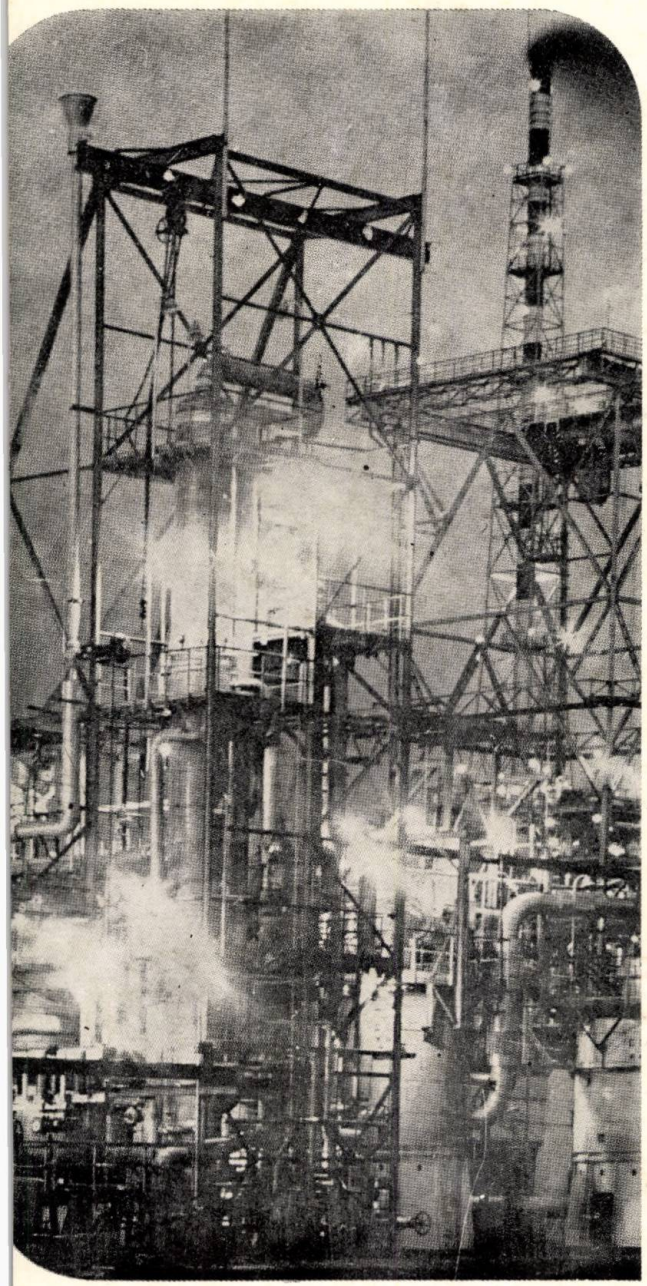
H. WERNERT & Co. KG. — 433 Mülheim (Ruhr) R. F. a Germaniei

Aveţi probleme cu acizii?

WERNERT–PUMPEN

PUBLICOM

A 1259



COMBINATUL DE INGRASAMINTE CU

Str. Gh. Doja nr. 300. Telefon: 5614—5620.
Adresa telegrafică: AZOMUREȘ Telex: 035—246

Produce și livrează:

Azotat de amoniu îngrășământ neaglomerabil cu un conținut de azot total min. 33,5%

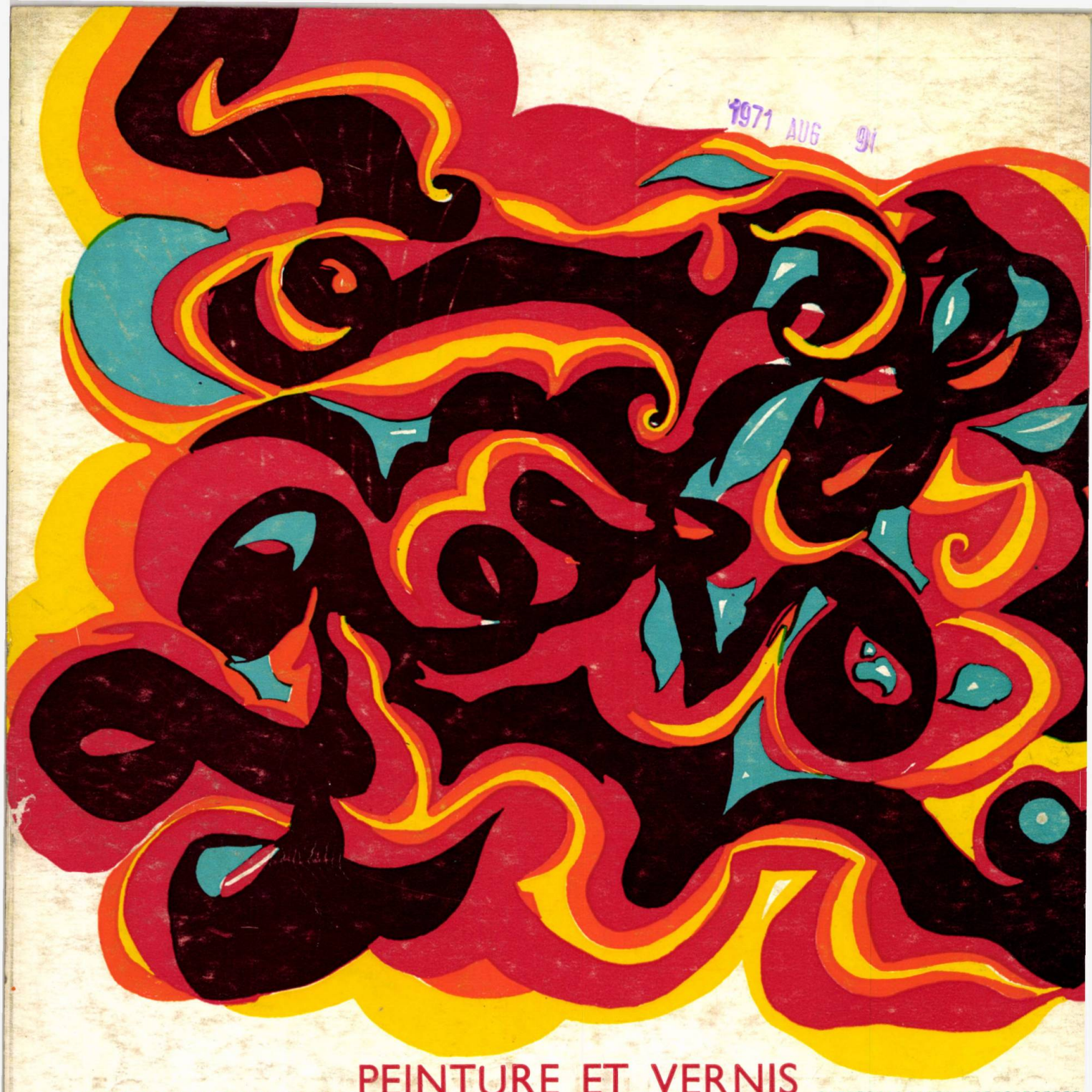
AMONIAC TEHNIC
OXIGEN TEHNIC

AZOT

TG. MUREȘ

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE—BUCUREȘTI

1971 AUG 9



PEINTURE ET VERNIS

fabriqués en Roumaine

— *Couleurs de fond solubles dans l'eau* applicables par les procédés: imersion, flow-coating, arrosage.
— *Emaux à séchage au four* pour le recouvrement des superficies metalliques: automobiles, électromoteurs, autobus, poids lourds, appareils d'usage ménager.
— *Peintutes pour constructions immobilières* pour le finissage des constructions en maçonnerie dans l'intérieur ou dans l'extérieur.
— *Résines polyestériques non-saturées* pour la production des vernis et pour moulage, dans l'industrie des matières plastiques.
— Émaux à base de résines synthétiques alkydiques
— Emaux à base de nitrocellulose
— Peintures à l'huile
— Peintures intermédiaires à base de résines synthétiques à séchage au four
— Nitro vernis et vernis polyestériques non saturés
— Emaux à base de perchlorevinyle

Les produits ci-dessus sont disponibles en différentes couleurs et nuances assorties.

Produits de qualité supérieure de l'industrie roumaine de peintures et vernis.

Exportateur:

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

CHIMIMPORT

Bucarest — Roumanie 10, Bd. Republicii B.P. 525
Telex 184 et 185 — Téléphone 16.06.36 Télégrammes: CHIMIMPORT — Bucarest

E 1444 6

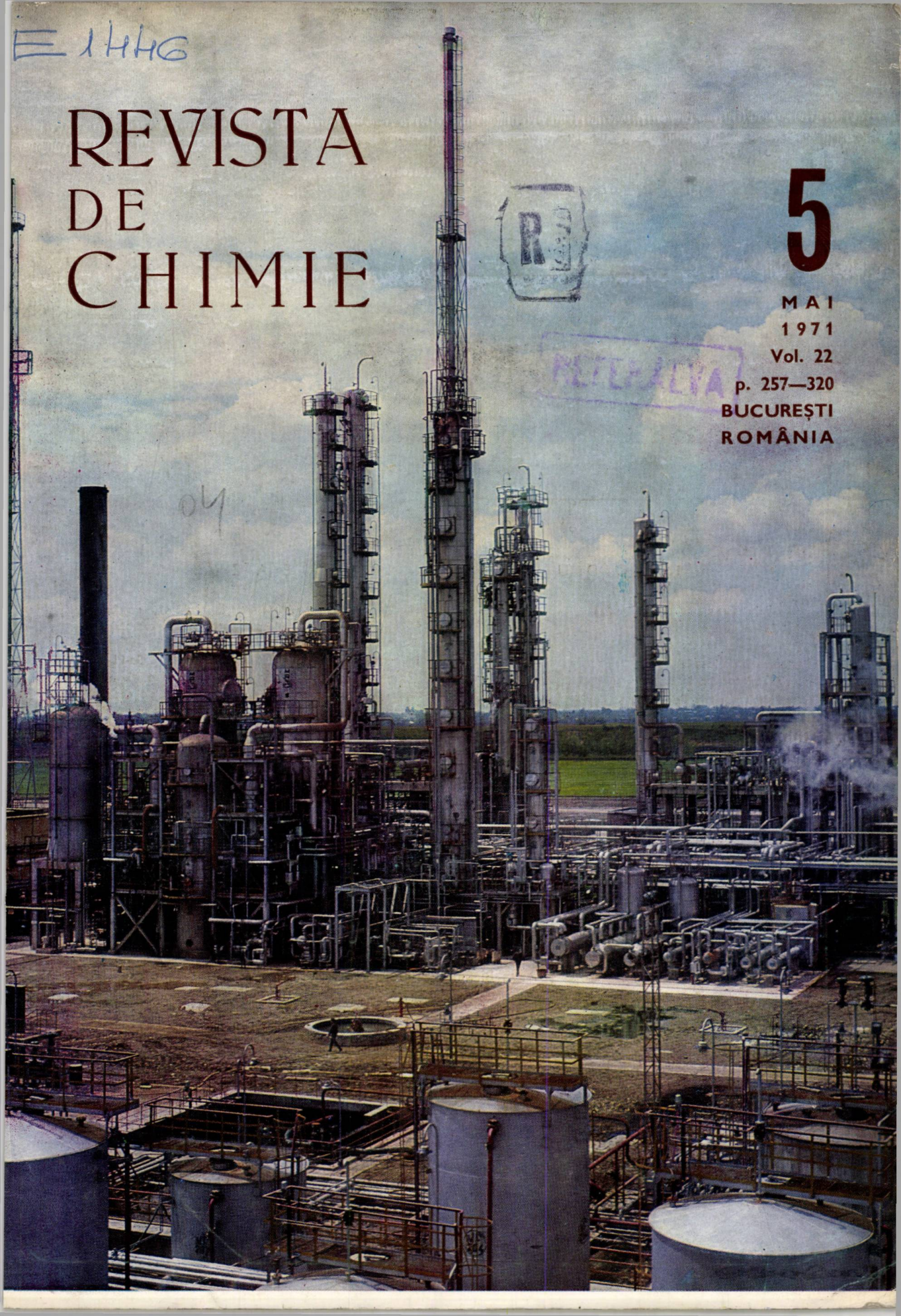
REVISTA DE CHIMIE

5

MAI
1971
Vol. 22
p. 257—320
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

R

REFERATIVA



NEFERAL

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ:

Aliaje de cupru
Cupru fosforos
Bronz cu staniu în blocuri
Alamă laminabilă
Alamă turnată în blocuri
Plumb şi aliaje de plumb
Plumb tehnic
Aliaj antifricţiune pe bază de staniu şi plumb
Aliaje tipografice
Aliaje de plumb pentru învelit cabluri telefonice.
Aliaje de plumb pentru acumulatori
Aliaje de zinc
Aliaje de zinc turnate în blocuri
Aliaje de zinc granulos
Aliaje de aluminiu
Aliaje de aluminiu-cupru-siliciu pentru turnarea în cochile
Aliaje de aluminiu
Aliaje de aluminiu-cupru-granule
Aliaje de lipit şi sudură
Aliaje staniu-zinc (AS 11) pentru metalizarea aluminiului
Aliaj de lipit în formă de sîrmă şi de tub cu miez decapant
Aliaje de lipit pe bază de staniu-plumb cu adaos de argint
Aliaje de lipit AS 1 pe bază de cadmiu şi zinc
Aliaje staniu-zinc cu adaos de bismut şi cadmiu
Aliaje de lipit AS 41, pe bază de argint, zinc, cadmiu şi cupru
Aliaje de lipit Sn-Pb şi Sn-Pb-Sb în blocuri şi vergele
Pastă de lipit pe bază de cositor PASTOLIP 61

LA CERERE, UZINA NEFERAL EXECUTĂ ORICE TIP DE ALIAJ NEFEROS

- Pigmenţi şi săruri anorganice
- Oxid de zinc tehnic
- Bioxid de staniu cl.I
- Trioxid de antimoniu
- Carbonat de bariu
- Litopen

UZINA CHIMICO — METALURGICĂ NEFERAL

Şoseaua Biruinţei, 100, Bucureşti

NEFERAL

Nr. 5
MAI
VOL. 22
1971

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

MIHAIL FLORESCU 257—262 **Partidul Comunist Român făuritorul unei puternice industrii chimice**

E. DUTKAI 263—267 **Sinteza ciclohexilaminei. Studiul termodinamic**

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ şi C. GREFF 269—270 **Sinteza unor 1,2,3,4-tetrahidro-γ-carboline**

C. ANDREI, V. BLIDARU şi V. PĂRĂUŞANU 271—274 **Obţinerea acidului tereftalic prin izomerizarea acizilor orto- şi izoftalici**

S. DANEŞ şi F. DANEŞ 275—282 **Extragerea acizilor minerali cu anioniţi lichizi**

Fl. OPREA, D. LEAUA M. IENCIU şi D. TALOI 283—286 **Posibilităţi de prelucrare a zgurelor neferoase**

E. PINCOVSCHI, A. ZAHARIA şi L. FILIPESCU 287—290 **Extracţia sulfului cu solvenţi organici**

D. LUPU şi GH. VERICEANU 291—294 **Procedeu pentru desalinizarea apei de mare**

Fr. GOTHARD 295—299 **Analiza prin metoda Tao a consistenţei termodinamice a unor date de echilibru lichid — vapori pentru sisteme similare**

SCURTE COMUNICĂRI

L. FLORU şi C. TĂRĂBĂŞANU — MIHĂILĂ: *Derivaţi ai N,N'—difenilureii* *p. 301*

I. J. VASILESCU: *Despre o relaţie între tensiunea superficială şi indicele de refracţie al lichidelor* *p. 304*

C. POTMISCHIL şi F. POTMISCHIL: *Unele proprietăţi fizice ale bromurii de benziliden* *p. 306*

A. TURUTA, T. CRIŞAN şi A. CERNENCO: *Metodă de determinare a Fe, Zn şi Cr din catalizatori* *p. 307*

CRONICĂ

268, 300

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

308—313

DOCUMENTARE

314—318

RECENZII

319—320

COMITETUL DE REDACŢIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, dr. ing. **F. Cuiban**, ing **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, dr. ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

Fotografia de pe copertă reprezintă: Combinatul petrochimic — Piteşti

POLICOLOR

AZUR

GRUPUL INDUSTRIAL DE LACURI ȘI VOPSELE

SOLVENTUL

SIN-
TEZA

Produce prin unitățile sale:

◇ UZINA POLICOLOR — București, Bd. Ion Șulea nr. 309

◇ UZINA SINTEZA — Oradea, str. Chimiei nr. 3—7

◇ UZINA AZUR — Timișoara, str. Peneș Curcanul nr. 5

◇ UZINA SOLVENTUL — Timișoara, Spl. N. Titulescu nr. 31

EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR

Pentru acoperirea suprafețelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane etc.

EMAILURI CU USCARE LA AER

Pentru industria mobilei, industria constructoare de mașini: automobile, tractoare, utilaje electrocasnice etc. . . .

VOPSELE PENTRU CONSTRUCȚII

Pentru finisarea construcțiilor de zidărie în interior și exterior.

RĂȘINI POLIESTERICE NESATURATE

Pentru lacuri de mobilă și pentru prelucrarea în industria maselor plastice.

GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ

Aplicabile prin procedeul: imersie flow-coating, stopire.

CERNELURI DE TIPAR
DETERGENȚI
PRODUSI AUXILIARI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ
PLASTIFIANȚI
SOLVENȚI

CONTENTS

MIHAIL FLORESCU

The Romanian Communist Party — the Founder of a Strong Chemical Industry 257

E. DUTKAI

The synthesis of cyclohexylamine. A thermodynamic study 263

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, C. GREFF

The synthesis of some 1,2,3,4-tetrahydro-γ-carbolines 269

C. ANDREI, V. BLIDARU, V. PĂRĂUȘANU

The obtention of the terephtalic acid by isomerization of the orto- and isophtalic acids 271

S. DANEȘ, F. DANEȘ

The extraction of the mineral acids with liquid anionites 275

FL. OPREA, D. LEAUA, M. IENCIU, D. TALOI

Possibilities of processing the non-ferrous slags 283

E. PINCOVSCHI, A. ZAHARIA, L. FILIPESCU

Sulphur extraction with organic solvents 287

D. LUPU, GH. VERICEANU

A water desalination technique.... 291

FR. GOTHARD

The Analysis of the Thermodynamic Consistency of Some Liquid — Vapour Equilibrium Data for Similar Systems by the Tao Method 295

BRIEF REPORTS

L. FLORU, C. TĂRĂBĂȘANU—MIHĂILĂ

Derivates of N,N′ — diphenylurea 301

I. J. VASILESCU

Concerning a Relation Between the Superficial Tension and the Liquid Refraction Index 304

C. POTMISCHIL, E. POTMISCHIL

Some properties of benzylidene bromide 306

A. TURUTA, T. CRIȘAN, A. CERNENCO

A method of determining Fe, Zn, and Cr from catalysts 307

E. Dutkai: **The synthesis of cyclohexylamine. A thermodynamic study.**

The optimum conditions from the thermodynamic viewpoint of the synthesis of cyclohexylamine from cyclohexanol and ammonia are determined on the basis of thermodynamic calculus. The method used is based on the determination of the effects of temperature and pressure on the reaction heat and the chemical equilibrium.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 5, p. 263.
D.C. 547.593.211

N. Bărbulescu, C. Bornaz, C. Greff: **The synthesis of some 1,2,3,4-tetrahydro-γ carbolines.**

New 1,2,3,4-tetrahydro-γ-carbolines have been obtained by the condensation of some 1-R-4-piperidones (R = methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl and allyl) with phenylhydrasine or tolylhydrasine chlorehydrates The substances obtained have been studied by means of IR and RMN spectra.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 5, p. 269
D.C. 547.824 : 66.095.3

C. Andrei, V. Blidaru, V. Părăușanu: **The obtention of the terephtalic acid by isomerization of the orto- and isophtalic acids.**

The synthesis of the terephtalic acid by isomerization of potassium ortophtalate and isophtalate has been studied. The activities and selectivities of some catalysts were determined and the optimum values of the working parameters and the influence of the protection gas on the yield of isomerization process have been also determined.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 5, p. 271
D.C. 547.584

S. Daneș, F. Daneș: **The extraction of the mineral acids with liquid anionites.**

Some experimental data are given concerning the technology of the extraction of acids from aqueous solution with liquid anionites — primary and secondary amines in hydrocarbons and halogenoderivated solvents. On the basis of the solubility of amines and of their emulsifying tendency studied as a function of the stirring way, the contact time, the concentrations and the compositions of the organic or aqueous phases, there have been selected for the extraction of the hydrochloric, azotic and sulphuric acids from aqueous solutions at 25°C two liquid anionites (the secondary amines amberlite LA 1 and LA 2) and two solvents (oil ether and benzene). The distribution isotherms are then presented as a function of amine concentration in organic phase, the nature of the acid, the solvent and the liquid ionite.
It is shown that the extraction data can be correlated on the basis of the activities of the acids in aqueous solution through the intermediary of a single equilibrium constant with the hydrochloric and azotic acids and of two constants with the sulphuric acid (in which case, the bibasic salt $A_2H_2SO_4$ is formed in addition to the monobasic salt $A_2H_2SO_4$).

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 5, p. 275
D.C. 66.061.5 : 546.131 : 546.175—323

Fl. Oprea, D. Leaua M. Ienciu, D. Taloi: **Possibilities of processing the non-ferrous slags.**

The possibilities of turning to account the useful metals from indigenous slags are analysed and the main methods of processing them are pointed out.
A thermotechnical calculus has also been made for establishing the optimum slag cooling cycle that would allow to obtain an adequate granulation (of useful metal inclusions) in order to achieve optimum conditions for the flotation process.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 5, p. 283
D.C. 669.2/8.09

E. Pincovschi, A. Zaharia, L. Filipescu: **Sulphur extraction with organic solvents.**

The equilibrium diagrams of the different sulphur-solvent systems with the critical temperature lower than the solvent boiling temperature have been studied in this paper. On the basis of these diagrams, by using the solubility coefficients defined by R. L. Scott, the fact has been emphasized that the critical temperature may serve as criterium for characterizing the solvent dissolving capacity.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 5, p. 287
D.C. 661.214

Fr. Gothard: **The Analysis of the Thermodynamic Consistency of some Liquid — Vapour Equilibrium Data for Similar Systems by the Tao Method**

The paper contains an analysis of the application of the method suggested by L. C. Tao for checking he thermodynamic consistency of the liquid-vapour equilibrium data by using equilibrium data published by H. S. Myers and those obtained by the author in the case of the systems n-pentane — benzene and *n*-hexane — benzene.
The use of the data published by the author for the system *n*-hexane — benzene with reference data for the calculus of the enthalpy function leads to a better turning to account of the consistency criterion derived from generalised Gibbs — Duhen equations. The data presented appear, however, inconsistent, though the non ideality indicated by the value of the Van Laar constants afterGilliland calculated from the experimental data is closer to that resulting from the equilibrium data for the similar *n*-hexane — benzene system than to the nonideality resulting from the data published by H. S. Myers for *n*-pentane — benzene.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 5, p. 295
D.C. 541.123.2

СОДЕРЖАНИЕ

МИХАИЛ ФЛОРЕСКУ

Румынская коммунистическая партия-созидатель мощной химической промышленности 257

Е. ДУТКАЙ

Синтез циклогексиламина. Термодинамическое изучение 263

Н. БЭРБУЛЕСКУ, К. БОРНАЗ, К. ГРЕФФ

Синтез ряда 1,2,3,4-тетрагидро γ карболинов 269

К. АНДРЕЙ, В. БЛИДАРУ, В. ПЭРЭУШАНУ

Получение терефталевой кислоты путем изомеризации орто-и изофталевых кислот 271

С. ДЕНЕШ, Ф. ДЕНЕШ

Экстракция минеральных кислот жидкими анионитами 275

ФЛ. ОПРЯ, Д. ЛЯУА, М. ИЕНЧУ, Д. ТАЛОЙ

Возможности по переработке цветных шлаков 283

Е. ПИНКОВСКИ, А. ЗАХАРИЯ, Л. ФИЛИПЕСКУ

Экстракция серы органическими растворителями 287

Д. ЛУПУ, Г. ВЕРИЧАНУ

Способ по обессоливании воды 291

ФР. ГОТАРД

Анализ термодинамической консистенции некоторых данных по равновесию жидкость-водяной пар для однородных систем методом Тао. 295

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Л. ФЛОРУ, К. ТЭРЭБЭШАНУ МИХЭИЛЭ

Производные N, N′ дифенилмочевины 301

И. Ж. ВАСИЛЕСКУ

Об отношении между поверхностном напряжении и показателем рефракции жидкостей..... 304

К. ПОТМИСКИЛ, Ф. ПОТМИСКИЛ

Некоторые свойства бромуры бензилидена 306

А. ТУРУТА, Т. КРИШАН, А. ЧЕРНЕНКО

Способ определения Fe, Zn. Cr в катализаторах 307

Е. Дуткай: **Синтез циклогексиламина. Термодинамическое изучение**

На основании ряда термодинамических расчетов, в работе определяют оптимальные условия с термодинамической точки зрения, для синтеза циклогексиламина из циклогексанола и аммиака. Применяемый метод основывается на определении эффектов температуры и давления на реакционную теплоту и на химическое равновесие.

Rev. Chim. **22** , 1971, nr. 5, p. 263

Д.К. 547.593.211

Н. Бэрбулеску, К. Борназ, К. Грефф: **Синтез ряда 1, 2, 3, 4- тетрагидро γ-карболинов**

Получили новые 1, 2, 3, 4-тетрогидро-γ-карболина путем конденсации ряда 1-R-4 -пиперидонов (R-метил, этил, *n*-пропил, *n*-бутил и аллил) с хлоргидратами фенилгидразина или толилгидразина. Полученные вещества были изучены при помощи И. К. спектров и ЯМР.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 5, p. 269.

Д.К. 547.824:66.095.3

К. Андрей, В. Блидару, В. Пэрэушану: **Получение терефталевой кислоты путем изомеризации орто-и изофталевых кислот.**

Изучали синтез терефталевой кислоты путем изомеризации ортофталата и изофталата калия. Определили работу и селективность ряда катализаторов и выявили оптимальные значения иодистого кадмия. Определили оптимальные величины рабочих параметров и влияние защитного газа на выход процесса изомеризации.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 5, p. 271.

Д.К. 547.584

С. Денеш, Ф. Денеш: **Экстракция минеральных кислот жидкими анионитами.**

Приводятся опытные данные по технологии экстракции кислот из водного раствора жидкими анионитами — первичные и вторичные амины в растворителях углеводородов и галогеновых производных. На основании растворяемости амин и их стремлению к эмульсионированию, изученного в зависимости от способа колебания, продолжительности контакта, концентрации и композиции органических или водных фаз, селектируются для экстрагирования соляная, азотная и серная кислоты из водяных растворов при 25°С два жидких анионита (вторичные амины Амберлит ЛА 1 и ЛА2) и два растворителя (петролейный эфир и бензол) и затем указываются изотермы распределения в зависимости от концентрации амина в органической фазе, рода кислоты, растворителя и жидкого ионита. Далее указывается что данные по экстрагированию могут быть коррелированы на основании действия кислот в водяном растворе, при помощи только одной константы равновесия у соляной и азотной кислот и двух констант у серной кислоты (в этом случае, кроме одноосновной соли AH_2SO_4 образуется и двуосновная соль $A_2H_3SO_4$),

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 5, p. 275

Д.К. 66.061.5: 546.131: 546.175—323

Фл. Опря, Д. Ляуа, М. Иенчу, Д. Талой: **Возможности по переработке цветных шлаков**

В работе обсуждаются возможности использования полезных металлов из отечественных шлаков, с указанием основных методов их переработки. Производится также термотехнический расчет по установлению оптимального цикла охлаждения шлаков который позволил бы получить соответствующие грануляции (включения полезных металлов) для развития флотационного процесса в оптимальных условиях.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 5. p. 283

Д.К. 669.21|8.09

Е. Пинковски, А. Захария, Л. Филипеску: **Экстракция серы органическими растворителями**

В этой работе изучали диаграммы равновесия различных систем сера-растворитель с меньшей критической температурой чем температура кипения растворителя. На основании этих диаграмм, применяя коэффициенты растворяемости определенные Р. Л. Скоттом, выявили факт что критическая температура может служить в качестве критерия для характеристики способности растворения сольвентов.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 5, p. 287

Д.К. 661.214

Фр. Готард: **Анализ термодинамической консистенции некоторых данных по равновесию жидкость-водяной пар для однородных систем методом ТАО.**

Работа содержит анализ по применению метода предложенного Л. С. Тао по проверке термодинамической консистенции данных по равновесию жидкость-водяной пар, применяя данные опубликованные Х. С. Майрсом и данные полученные автором в случае систем n-пентан-бензен и n гексан-бензен. Используя данные опубликованные автором для системы n-гексан-бензен, как справочные данные для расчета функции энталпии приходя к лучшему использованию критерия консистенции, производное из обобщенного уравнения Жиббс-Дюхем. Приведенные данные кажутся инконсистентными, несмотря на то что неидеальность указываемая значением констант ван Лаара, по Жилиаланду, вычисленное из опытных данных, являются более близким для данных из однородной системы n-гексан-бензен, чем для неидеальности которая получается из данных опубликованных Х. С. Майрсом для n-пентан-бензен.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 4, p. 295

Д. К. 541 123 2

INHALT

MIHAIL FLORESCU

Die Rumänische Kommunistische Partei, Begründer einer starken Chemieindustrie 257

E. DUTKAI

Synthese des Zyklohexylamins. Thermodynamische Untersuchung 263

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, C. GREFF

Synthese einiger 1,2,3,4-Tereahydro-γ-Karboline 269

C. ANDREI, V. BLIDARU, V. PĂRĂUȘANU

Bereitung der Terephthalsäure durch Isomerisation der Orto- und Isophthalsäure 271

S. DANEȘ, F. DANEȘ

Extraktion mineralischer Säuren mit flüssigen Anioniten 275

FL. OPREA, D. LEAUA, M. IENCIU, D. TALOI

Verarbeitungsmöglichkeiten nichteisenhaltiger Schlacken 283

E. PINCOVSCHI, A. ZAHARIA, L. FILIPESCU

Extraktion des Schwefels mit organischen Lösemitteln 287

D. LUPU, GH. VERICEANU

Verfahren zur Wasserentsalzung.... 291

FR. GOTHARD

Analyse der thermodynamischen Konsistenz einiger Daten des Flüssig-Dampf-Gleichgewichts für gleichwertige Systeme nach dem Tao-Verfahren 295

KURZREFERATE

L. FLORU, C. TĂRĂBĂȘANU—MIHĂILĂ

Derivate des N, N'-Diphenylharnstoffs 301

I. J. VASILESCU

Über eine Beziehung zwischen der Oberflächenspannung und den Refraktionskennziffern der Flüssigkeiten 304

C. POTMISCHIL, F. POTMISCHIL

Einige Eigenschaften des Benzylidenbromids 306

A. TURUȚA, T. CRIȘAN, A. CERNENCO

Bestimmungsmethode des Fe, Zn und Cr in Katalysatoren 307

E. Dutkai: **Synthese des Zyklohexylamins. Thermodynamische Untersuchung.**

Der Verfasser bestimmt an Hand thermodynamischer Berechnungen die optimalen Synthesebedingungen des Zyklohexylamins aus Zyklohexanol und Ammoniak vom thermodynamischen Standpunkt. Die angewandte Methode fusst auf der Ermittlung der Einwirkung von Temperatur und Druck auf die Reaktionswärme und das chemische Gleichgewicht.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 5, p. 263
D.K. 547.593.211

N. Bărbulescu, C. Bornaz, C. Greff: **Synthese einiger 1,2,3,4-Tetrahydro-γ-Karboline.**

Es wurden neue 1,2,3,4-Tetrahydro-γ-Karboline durch die Kondensation einiger 1-R-4-Piperidone (R = Methyl, Äthyl, n-Propyl, n-Buthyl und Alyl) mit Phenylhydrazin-Chlorhydraten oder Tolyhydrazin-Chlorhydraten erzielt. Die auf diese Weise gewonnenen Stoffe wurden mit Hilfe der Infrarot- oder Kernmagnetresonanz-Spektren untersucht.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 5, p. 269
D.K. 547.824 : 66.095.3

C. Andrei, V. Blidaru, V. Părăușanu: **Bereitung der Terephthalsäure durch Isomerisation der Orto-und Isophthalsäuren.**

Die Verfasser untersuchten die Synthese der Terephthalsäure durch Isomerisation des Orto-Phthalats und des Kalium-Isophthalats. Es wurden die Wirkung und Selektivität einiger Katalysatoren bestimmt und die optimalen Werte des Kadmiumiodids hervorgehoben. Ferner wurden die Optimalwerte der Arbeitsparameter und der Einfluss des Schutzgases auf die Ausbeute des Isomerisationsprozesses ermittelt.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 5, p. 271
D.K. 547.584

S. Daneș, F. Daneș: **Extraktion mineralischer Säuren mit flüssigen Anioniten.**

Es werden Versuchsdaten in bezug auf die Extraktionstechnologie der Säuren aus wässrigen Lösungen mit flüssigen Anioniten, primären und sekundären Aminen, Kohlenwasserstoffen und Halogenderivaten dargelegt. Auf Grund der Löslichkeit der Aminen und ihrer Emulgiertendenz, die im Verhältnis zur Verrührungsweise, der Kontaktdauer, der Konzentration und der Zusammensetzung der organischen oder wässrigen Phasen untersucht wurden, konnten für die Extraktion der Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure aus wässrigen Lösungen bei 25°C, zwei flüssige Anioniten (die sekundären Amine Amberlite LA 1 und LA 2) sowie zwei Lösemittel (Petroläther und Benzol) ausgewählt werden. Sodann werden die Verteilungsisothermen im Verhältnis zur Konzentration des Amins in der organischen Phase, der Säureart, dem Lösemittel und dem flüssigen Ionit dargelegt.

Desgleichen wird darauf hingewiesen, dass die Extraktionsdaten auf Grund der Wirkung der Säuren in wässriger Lösung, durch eine einzige Gleichgewichtskonstante bei Salzsäure und Salpetersäure und zwei Konstanten bei Schwefelsäure korreliert werden können (in letztem Fall wird ausser dem monobasischen Salz AH_2SO_4 auch das bibasische Salz $A_2H_2SO_4$ gebildet).

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 5, p. 275
D.K. 66.061.5 : 546.131 : 546.175—323

Fl. Oprea, D. Leaua, M. Ienciu, D. Taloi: **Verarbeitungsmöglichkeiten nichteisenhaltiger Schlacken.**

Es werden die Verwertungsmöglichkeiten nützlicher Metalle aus verschiedenen Schlacken analysiert und die wichtigsten Verarbeitungsmethoden in diesem Bereich dargelegt.

Gleichzeitig wird eine thermodynamische Berechnung zur Bestimmung des optimalen Kühlungszyklus vorgenommen, um eine entsprechende Körnung (der eingeschlossenen Nutzmetalle) im Hinblick auf die Optimalgestaltung der Schwimmaufbereitung zu erzielen.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 5, p. 283
D.K. 669.2/8.09

E. Pincovschi, A. Zaharia, L. Filipescu: **Extraktion des Schwefels mit organischen Lösemitteln.**

Es wurden die Gleichgewichtsdiagramme verschiedener Systeme Schwefel-Lösemittel untersucht, deren kritische Temperatur niedriger als die Siedetemperatur des Lösemittels ist. Auf Grund dieser Diagramme und mit Hilfe der, von R. L. Scott definierten Löslichkeitskoeffizienten, wurde die Tatsache hervorgehoben, dass die kritische Temperatur als Kriterium für die Kennzeichnung der Auflösungsfähigkeit der Lösemittel dienen kann.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 5, p. 287
D.K. 661.214

Fr. Gothard: **Analyse der thermodynamischen Konsistenz einiger Daten des Flüssig-Dampf-Gleichgewichts für gleichartige Systeme nach dem Tao-Verfahren**

Der Aufsatz stellt eine Analyse des, von L. C. Tao vorgeschlagenen Verfahrens für die Überprüfung der Daten des Flüssig-Dampf-Gleichgewichts dar, wobei die von H. S. Myers veröffentlichten und vom Verfasser für die Systeme *n*-Pentan-Benzol und *n*-Hexan-Benzol erzielten Daten verwendet wurden. Die Verwendung der, vom Verfasser für das System *n*-Pentan-Benzol veröffentlichten Daten, als Bezugsdaten für die Berechnung der Enthalpiefunktion, führt zu einer besseren Auswertung des Konsistenzkriteriums, das aus der verallgemeinerten Gibbs-Duhem-Gleichung abgeleitet wurde.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 4, p. 235
D. K. 541.123.2

SOMMAIRE

MIHAIL FLORESCU

Le Parti Communiste Roumain, bâtisseur d'une puissante industrie chimique 257

E. DUTKAI

La synthèse de la cyclohexilamine. Etude thermodynamique 263

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, C. GREFF

La synthèse de certaines 1,2,3,4-tétrahydro-γ-carbolines 269

C. ANDREI, V. BLIDARU, V. PĂRĂUȘANU

Obtention de l'acide téréphtalique par l'isomérisation des acides orto- et isophtaliques 271

S. DANEȘ, F. DANEȘ

Extraction des acides minéraux aux anionites liquides..... 275

FL. OPREA, D. LEAUA, M. IENCIU, D. TALOI

Possibilités de transformer les laitiers non-ferreux 283

E. PINCOVSCHI, A. ZAHARIA, L. FILIPESCU

Extraction du soufre aux solvants organiques..... 287

D. LUPU, GH. VERICEANU

Procédé pour la dessalaison de l'eau 291

FR. GOTHARD

L'analyse de la consistance thermodynamique de certaines données d'équilibre liquide-vapeur pour des systèmes similaires par la méthode Tao 295

BRÈVES COMMUNICATIONS

L. FLORU, C. TĂRĂBĂȘANU—MIHĂILĂ

Dérivés de la N,N'-diphénylurée.... 301

I. J. VASILESCU

Au sujet d'une relation entre la tension superficielle et l'indice de réfraction des liquides 304

C. POTMISCHIL, F. POTMISCHIL

Certaines propriétés du bromure de benzilidène 306

A. TURUTA, T. CRIȘAN, A. CERNENCO

Méthode pour déterminer le Fe, le Zn et le Cr des catalyseur 307

E. Dutkai: **La synthèse de la cyclohexilamine. Etude thermodynamique**

On a déterminé au moyen de calculs thermodynamiques les conditions optimums du point de vue thermodynamique de la synthèse de la cyclohexilamine à partir de cyclohexanol et d'ammoniaque. La méthode utilisée est fondée sur la détermination des effets de la température et de la pression sur la chaleur de réaction et l'équilibre chimique.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 5, p. 263
C.D. 547.593.211

N. Bărbulescu, C. Bornaz, C. Greff: **La synthèse de certaines 1,2,3,4-tétrahydro-γ-carbolines**

De nouvelles 1,2,3,4-tétrahydro-γ-carbolines ont été obtenues par la condensation de certaines 1—**R**-4—pipéridones (R = méthyl, éthyl, n-propyl, n-butyl et allyl) avec des chlorehydrates de phénylhydrasine ou de tolylhydrasine. Les substances obtenues ont été étudiées à l'aide des spectres IR et RMN.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 5, p. 269
C.D. 547.824: 66.095.3

C. Andrei, V. Blidaru, V. Părăușanu: **Obtention de l'acide téréphtalique par l'isomérisation des acides orto- et isophtaliques**

On a étudié la synthèse de l'acide téréphtalique par l'isomérisation de l'orto-phtalate et de l'isophtalate de potassium. On a déterminé les activités et les sélectivités de certains catalyseurs et on a mis en évidence les valeurs optimums du iodure de cadmium. On a également déterminé les valeurs optimums des paramètres de travail et l'influence du gaz de protection sur le rendement du processus d'isomérisation.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 5, p. 271
C.D. 547.584

S. Daneș, F. Daneș: **Extraction des acides minéraux aux anionites liquides**

On présente des données expérimentales concernant la technologie d'extraction des acides de la solution aqueuse aux anionites liquides — amines primaires et secondaires dans des solvants et halogènodérivés. Sur la base de la solubilité des amines et de leur tendance à émulsionner, étudiées en fonction du système d'agitation, du temps de contact, des concentrations et des compositions des phases organique ou aqueuse, on choisit pour l'extraction de l'acide chlorhydrique, azotique et sulfurique des solutions aqueuses à 25°C deux anionites liquides (les amines secondaires amberlite LA 1 et LA 2) et deux solvants (l'éther de pétrole et le benzène), pour présenter ensuite les isothermes de distribution en fonction de la concentration de l'amine en phase organique, de la nature de l'acide, du solvant et du ionite liquide.
On indique, ensuite, que les données d'extraction peuvent être corrélées, sur la base des activités des acides en solution aqueuse, par l'intermédiaire d'une seule constante d'équilibre chez l'acide chlorhydrique et azotique et de deux constantes chez l'acide sulfurique (cas auquel outre le sel monobasique $A_2H_2SO_4$ il y a aussi formation de sel bibasique $A_2H_2SO_4$).

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 5, p. 275
C.D. 66.061.5: 546.131: 546.175—323

Fl. Oprea, D. Leaua, M. Ienciu, D. Taloi: **Possibilités de transformer les laitiers non-ferreux**

On analyse les possibilités de mettre en valeur les métaux utiles des laitiers indigènes, en indiquant les principales méthodes de les transformer.
On a effectué, en même temps, un calcul thermotechnique en vue d'établir le cycle optimum de refroidissement des laitiers qui permette d'obtenir une granulation appropriée (des inclusions des métaux utiles) pour le déroulement dans des conditions optimums du processus de flottation.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 5, p. 283
C.D. 669.2/8.09

E. Pincovschi, A. Zaharia, L. Filipescu: **Extraction du soufre aux solvants organiques**

On a étudié dans cet article les diagrammes d'équilibre des différents systèmes soufre-solvant à température critique plus faible que la température d'ébullition du solvant. Au moyen de ces diagrammes, en utilisant les coefficients de solubilité définis par R. L. Scott, on a mis en évidence le fait que la température critique peut servir comme critère pour caractériser la capacité de dissolution des solvants.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 5, p. 287
C.D. 661.214

Fr. Gothard: **L'analyse de la consistance thermodynamique de certaines données d'équilibre liquide — vapeur pour des systèmes similaires par la méthode Tao**

L'article contient une analyse de l'application de la méthode proposée par L. C. Tao pour vérifier la consistance thermodynamique des données d'équilibre liquide-vapeur, en utilisant des données d'équilibre publiées par H. S. Myers et celles obtenues par l'auteur dans le cas des systèmes *n*-pentane — benzène et *n*-hexane — benzène.
L'utilisation des données publiées par l'auteur pour le système *n*-hexane — benzène en tant que données de référence pour le calcul de la fonction d'enthalpie, permet une mise en valeur meilleure du critère de la consistance dérivé des équations Gibbs-Duhen généralisées. Les données présentées apparaissent toutefois comme inconsistantes, bien que la non-idéalité indiquée par la valeur des constantes Van Laar d'après Gilliland calculées à partir des données expérimentales est plus proche de celle qui résulte des données d'équilibre pour le système similaire *n*-hexane-benzène que la non-idéalité qui résulte des données publiées par H. S. Myers pour *n*-pentane — benzène.

Rev. Chim. **22,** 1971, nr. 5, p. 295
C. D. 541.123.2

PARTIDUL COMUNIST ROMÂN

FĂURITORUL UNEI PUTERNICE INDUSTRII CHIMICE

Ing. MIHAIL FLORESCU
MINISTRUL INDUSTRIEI CHIMICE

Crearea, în urmă cu o jumătate de veac, a Partidului Comunist Român, detașament de avangardă al clasei muncitoare, pe baza ideologiei marxist-leniniste, a constituit un moment hotărîtor pentru destinele proletariatului român, pentru istoria întregului popor. „Niciodată în România — arată tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al P.C.R." n-a existat un alt partid politic cu istorie atît de bogată și glorioasă care să fi luptat cu abnegație și să fi realizat atîta pentru fericirea poporului român, pentru măreția națiunii noastre. Partidul nostru s-a născut și a crescut o dată cu proletariatul; destinul său este strîns legat de cel al clasei muncitoare, al întregului popor român" *

PROMOTOR FERM ȘI CONSECVENT AL DEZVOLTĂRII MULTILATERALE A SOCIETĂȚII ÎN PATRIA NOASTRĂ

Sărbătorirea semicentenarului făuririi Partidului Comunist Român este un fericit prilej de trecere în revistă a trecutului său glorios, a marilor sale înfăptuiri în crearea societății noi, socialiste. Drumul eroic străbătut de partidul comuniștilor în cei cincizeci de ani de existență este un drum al curajului, abnegației și dăruirii pentru împlinirea aspirațiilor maselor muncitoare de dreptate, libertate și progres social.

La începutul lunii mai 1921, într-o casă modestă din București, delegații organizațiilor socialiste din România s-au pronunțat, în urma unor dezbateri însuflețite, pentru crearea Partidului Comunist Român și afilierea acestuia la Internaționala a III-a comunistă. A fost un moment crucial în istoria României. Chiar din ziua înființării, noul partid a înfățișat întregului popor perspectiva răsturnării de la putere a exploatatorilor, a transformării revoluționare a societății, a făuririi unei vieți mai bune pentru cei ce muncesc. În jurul programului său au fost mobilizate astfel masele largi muncitoare din țară, forțele progresiste ale națiunii. Legătura indestructibilă, organică, stabilită încă de la început între partid și masele largi ale poporului a fost izvorul puterii și invincibilității sale în toate acțiunile întreprinse de-a lungul celor cinci decenii de existență.

Amintind acțiunile inițiate și conduse de partid aducem un pios omagiu eroilor care s-au jertfit, tuturor luptătorilor pentru cauza clasei muncitoare, pentru independența patriei, pentru pace, democrație și socialism.

În perioada 1929—1933, partidul a organizat și a condus amplele bătălii politice și sociale împotriva ofensivei capitalului și a monopolurilor străine care au culminat cu luptele ceferiștilor și petroliștilor din ianuarie-februarie 1933, a mobilizat masele muncitoare la lupta împotriva fascismului, a politicii antisovietice duse de cercurile reacționare, a militat pentru prietenia și alianța cu Uniunea Sovietică.

În anii sîngeroși ai dictaturii militaro-fasciste, Partidul Comunist Român a unit în jurul său cele mai largi forțe democratice și patriotice, organizînd rezistența antifascistă, iar apoi lupta maselor împotriva războiului nejust dus împotriva Uniunii Sovietice.

Unul dintre cele mai măreț evenimente din frămîntata istorie a patriei noastre a fost organizarea și înfăptuirea cu succes de către Partidul Comunist Român, în colaborare cu alte forțe politice și patriotice a insurecției din august 1944, eveniment care a deschis armatei române calea luptei alături de armata sovietică pentru înfrîngerea definitivă a Germaniei hitleriste. Actul de la 23 August a deschis calea spre o etapă nouă a revoluției populare, care a instaurat primul guvern democratic în 1945, a abolit monarhia și a instaurat republica populară.

Aceste transformări revoluționare au fost posibile prin asigurarea rolului de hegemon al clasei muncitoare în revoluție, pe baza unității sale de acțiune. Această unitate a constituit, de altfel, un factor esențial al închegării alianței cu celelalte clase și categorii sociale interesate în înnoirea democratică a țării, al schimbării raportului de forță în favoarea democrației și progresului social. Existența Frontului Unic Muncitoresc a influențat în mod hotărîtor și soarta redresării economice a țării. Acest lucru a ieșit în evidență pregnant după februarie 1948, cînd a luat ființă Partidul Muncitoresc Român — partid marxist-leninist unic de avangardă al celor ce muncesc.

* NICOLAE CEAUȘESCU: România pe drumul desăvîrșirii construcției socialismului, vol. I, Ed. politică, București, 1968, p. 414.

Liniile directoare ale Partidului Comunist Român pentru dezvoltarea economiei naționale, îndeosebi a industriei, trasate la Conferința Națională din 1945 și la Congresul al VI-lea din 1948 au fost traduse în viață prin mobilizarea întregii clase muncitoare, a țărănimii muncitoare, a intelectualității legate de popor.

Actul de la 11 iunie 1948, care a consemnat trecerea principalelor pîrghii ale economiei în mîinile clasei conducătoare în societate, ca bunuri ale întregului popor, a așezat România pe drumul evoluției spre o țară cu un potențial economic în rapidă și puternică dezvoltare. Înfăptuirea a avut loc de-a lungul unor planuri de doi, de cinci, de șase ani, culminînd cu ultimul plan cincinal, care constituie tot atîtea etape istorice de dezvoltare a tuturor ramurilor economiei naționale.

Partidului Comunist Român îi revine meritul de a fi militat cu perseverență pentru aplicarea și dezvoltarea programului de industrializare socialistă, care a dinamizat întreaga economie națională, transformînd țara noastră dintr-un stat cu preponderență agrară într-un stat socialist cu o structură industrial-agrară. Ce pot fi mai grăitoare în această privință decît cifrele care pun față în față prezentul și trecutul: în 1970 producția întregului an 1938 s-a realizat în numai cinci zile în industria chimică, în șase zile în industria energiei electrice și termice, în opt zile în industria constructoare de mașini.

Succesele obținute prin transformarea socialistă a agriculturii, consolidarea alianței muncitorești-țărănești, ieșirea din înapoierea de secole a satului românesc sînt toate verigi ale procesului de înflorire multilaterală a orînduirii socialiste în România.

Paralel cu dezvoltarea economică, sub flamura partidului, poporul nostru a realizat și alte mari înfăptuiri: lichidarea analfabetismului și generalizarea învățămîntului de zece ani, dezvoltarea învățămîntului mediu și superior, pătrunderea socialismului științific adînc în conștiința maselor și aplicarea creatoare a acestei învățături potrivit realităților țării noastre, îmbunătățirea de la an la an a condițiilor de trai ale maselor muncitore și altele.

Una dintre realizările de seamă ale Partidului Comunist Român — pe care o putem numi, pe drept cuvînt, de mare importanță istorică, deoarece reprezintă împlinirea unor năzuințe de veacuri — este rezolvarea justă, marxist-leninistă, a problemei naționale, unirea într-o singură familie, egală în drepturi și datorii, a tuturor oamenilor muncii din Republica Socialistă România — români, maghiari, germani, sîrbi sau de alte naționalități.

Activitatea teoretică și practică desfășurată de partidul comunist în toate domeniile vieții economice și sociale reprezintă factorul politic fundamental care a asigurat edificarea socialismului în țara noastră. Avînd asigurată încrederea maselor populare, cu sprijinul lor tot mai activ, partidul a reușit să depășească greșelile și neajunsurile și, învățînd din ele, să pornească cu forțe înzecite la desăvîrșirea operei de construcție socialistă.

Potrivit sarcinilor trasate de cel de-al X-lea Congres al partidului, în etapa actuală, o dată cu dezvoltarea continuă a forțelor de producție, în strînsă legătură cu revoluția tehnico-științifică contemporană, se lărgește continuu democrația socialistă în toate domeniile, în primul rînd prin atragerea în tot mai mare măsură a maselor la conducerea activității politice, economice, sociale, culturale, obștești. Acestui scop îi sînt subordonate o multitudine de forme printre care, faptul că: salariații își aleg în mod democratic proprii lor reprezentanți în comitetele de direcție ale întreprinderilor, că organizațiile sindicale și de tineret au autonomie și drepturi sporite ș.a., toate acestea dovedesc că partidul traduce nemijlocit în viață principiul potrivit căruia socialismul și democrația sînt de nedespărțit. Prezența conducătorilor de partid și de stat în frunte cu tovarășul Nicolae Ceaușescu în mijlocul lucrătorilor din uzine, de pe ogoare, de pe șantiere, consfătuirile cu specialiștii din cele mai variate domenii lărgesc și adîncesc procesul democrației, contribuie la sudarea tot mai puternică a legăturilor dintre partid și masele celor ce muncesc.

În relațiile externe, Partidul Comunist Român manifestă o grijă deosebită pentru întărirea unității statelor socialiste, a mișcării comuniste și muncitorești mondiale, fiind interesat în întărirea forțelor progresiste, antiimperialiste, din întreaga lume. În același timp profund atașat idealurilor de pace și colaborare între state, partidul nostru promovează colaborarea activă cu toate țările lumii, indiferent de orînduirea lor socială, în conformitate cu principiile suveranității și independenței naționale, deplinei egalități în drepturi, neamestecului în treburile interne, avantajului reciproc. România se înscrie astfel printre țările care militează activ pentru pace, înțelegere și colaborare între popoare.

★

Cu aceste sentimente întîmpină zecile de mii de lucrători din industria chimică, alături de întregul popor, gloriosul jubileu, convinși fiind de rolul hotărîtor pe care l-a avut și îl are partidul în istoria dezvoltării propriei lor ramuri de activitate.

CĂLĂUZITOR PE DRUMUL SPRE MAREA CHIMIE ROMÂNEASCĂ

Chiar dacă unele resurse naturale, apte spre a fi chimizate, cum sînt petrolul, gazele naturale, sarea, minereurile, au fost exploatate într-o oarecare măsură, în România burghezo-moșierească nu s-a manifestat interes pentru crearea unei industrii chimice naționale. Statisticile vremii arată că în 1938, anul de vîrf al producției antebelice, industria chimică a României reprezenta doar 2,7% din întreaga producție industrială a țării. Caracteristic pentru ea era fărîmițarea într-o puzderie de intreprinderi mici, dotate cu utilaje rudimentare, ceea ce a făcut ca importul de produse chimice să fie de zece ori mai mare decît exportul.

Din numărul total al muncitorilor din chimie, între cele două războaie mondiale, 60% au lucrat în fabrici a căror activitate s-a rezumat la amestecarea, condiționarea și reambalarea produselor chimice în mare parte importate. Aceste întreprinderi, dotate cu utilaj rudimentar, au reprezentat peste 70% din totalul unităților chimice românești. Totodată, se remarcă lipsa totală a industriei de sinteză organică și fărîmițarea excesivă a industriei chimice anorganice în fabrici cu un număr mediu de 135 de muncitori.

În lupta împotriva opresiunii patronale, pentru pîine și dreptate socială, proletariatul din fabricile chimice și-a pus nădejdea în Partidul Comunist Român, care se afirma ca o forță politică nouă, consecvent revoluționară, ca un factor politic dinamizator al luptei maselor muncitoare, capabil să le organizeze și să le conducă spre atingerea obiectivelor istorice urmărite. Și speranțele lucrătorilor din chimie au fost îndreptățite. Partidul i-a condus cu hotărîre, însuflețindu-i să obțină treptat succese tot mai mari pînă la făurirea unei industrii chimice moderne într-o Românie socialistă, liberă și independentă.

Necesitatea creării unei chimii românești moderne a fost conturată la puțin timp după eliberarea țării. După cîțiva ani de studii și pregătiri preliminare, o dată cu elaborarea și lansarea primelor planuri de lungă durată, s-au întocmit analize aprofundate, care au fost dezbătute în organele centrale ale statului, supuse criticii opiniei publice și, în final, dezbătute în amănunțime de congresele Partidului Comunist Român.

Aceste analize au acordat o atenție specială problemei materiilor prime, resurselor naturale, care înainte de război rămîneau în mare parte în afara circuitului economic național. S-a constatat că, din acest punct de vedere, există o bază materială sigură, de lungă durată și că cea mai eficientă cale de valorificare a resurselor naturale în condițiile țării noastre, este transformarea lor în produse finite.

Școala românească de chimie — academicieni, cadre didactice, cercetători, specialiști — a răspuns la chemarea partidului, printr-o largă participare la elaborarea studiilor și analizelor, alăturîndu-se cu elan efortului țării pentru a crea o puternică industrie chimică. Sub conducerea înțeleaptă a partidului, în țara noastră s-a înfăptuit un vechi deziderat proclamat acum o sută de ani de unul dintre promotorii științei românești, Nicolae Teclu, care a spus: „Chimia . . . într-o țară ca aceasta, cu resurse atît de bogate, trebuie să fie un focar pentru ridicarea bunei stări materiale".

Chimia trebuie și poate să devină un factor primordial în sporirea avuției sociale și în rezolvarea unor sarcini hotărîtoare pentru crearea unui belșug de produse necesare societății socialiste. Acestea au fost premisele care au determinat partidul și statul nostru încă din 1950 să acorde anual fonduri tot mai importante pentru investiții în industria chimică, așa după cum se arată grăitor în tabela 1.

Tabela 1

DINAMICA INVESTIȚIILOR ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ, %

1950	1955	1965	1970
100	546	3062	4720

Aceste fonduri s-au materializat la început în reconstruirea vechilor unități, în înălțarea primelor uzine noi, apoi în construirea de mari combinate chimice. Ne amintim cu emoție de anii cînd au primit o nouă înfățișare uzinele de la Făgăraș, Victoria, Ocna Mureș, Valea Călugărească, Turda, Tîrnăveni, de datele cînd pe harta economică a patriei și-au înscris numele cetățile chimiei moderne de la Borzești, Săvinești, Năvodari, Govora, Iași, București și cele mai noi de la Craiova, Turnu Măgurele, Tîrgu Mureș, Rîmnicu Vîlcea, Pitești.

Marile unități ale industriei chimice conferă o nouă strălucire unor regiuni altă dată înapoiate, azi în plină înflorire, datorită procesului de industrializare socialistă care cuprinde întreaga țară. Numai în perioada 1966—1970 producția industrială globală a țării a crescut într-un ritm mediu anual de 12% — unul dintre cele mai înalte ritmuri de dezvoltare economică atinse pe plan mondial. Ritmul în chimia românească, în această perioadă, a fost de 21,5%, cel mai ridicat dintre toate ritmurile economice. Acest lucru se explică prin faptul că saltul spre marea chimie românească se situează chiar în această perioadă, după Congresele al IX-lea și al X-lea ale Partidului Comunist Român.

În intervalul 1966—1970 chimia a beneficiat de 1/5 din totalul investițiilor acordate industriei în această perioadă (în 1970 au fost de 47 ori mai mari decît în 1950). Alocarea acestor fonduri a contribuit la creșterea substanțială a producției globale, la sporirea continuă a ponderii chimiei în întreaga industrie, după cum se vede din tabelele 2 și 3.

Tabela 2

DINAMICA PRODUCȚIEI GLOBALE A INDUSTRIEI CHIMICE, %

1938	1950	1955	1960	1965	1970
100	171	502	11 ori	35 ori	92 ori

Tabela 3

PONDEREA INDUSTRIEI CHIMICE ÎN TOTALUL INDUSTRIEI, %

1938	1950	1955	1965	1970
2,7	3,1	4,7	6,7	10,5

Sporirea considerabilă a producției chimice în 1970 față de anul de vîrf al producției României antebelice, anul 1938, precum și ponderea mare pe care o are în totalul producției, atestă locul important pe care îl ocupă chimia în economia românească.

CHIMIA — RAMURĂ DE BAZĂ A ECONOMIEI NAȚIONALE

În elaborarea politicii de industrializare socialistă a țării, Partidul Comunist Român a avut în vedere rolul important pe care îl are industria chimică în avîntul forțelor de producție ale societății și sporirea eficienței economice a producției sociale, în rezolvarea mai rapidă a unor sarcini hotărîtoare pentru mersul înainte al socialismului, în mărirea rapidă a productivității muncii și a avuției sociale, în crearea unui belșug de produse necesare societății.

După cum s-a arătat la Congresul al IX-lea al P.C.R., este un merit al partidului nostru de a fi atribuit din timp o importanță deosebită construcției unei industrii chimice moderne, care să sporească și să diversifice baza tehnico-materială a aprovizionării tuturor sectoarelor economice și să contribuie la ridicarea producției agricole. „Sarcini importante revin industriei chimice — spunea tovarășul Nicolae Ceaușescu — în vederea satisfacerii nevoilor agriculturii cu îngrășăminte, biostimulatori și antidăunători, a cererilor de fibre și fire ale industriei textile, a nevoilor de produse chimice pentru celelalte ramuri ale industriei, de medicamente și bunuri de consum pentru populație. De asemenea, industria chimică va trebui să-și sporească simțitor contribuția la export". *

Cu prilejul semicentenarului partidului, colectivele de muncitori, ingineri și tehnicieni din industria chimică raportează cu satisfacție că sarcinile trasate pentru cincinalul încheiat la finele anului 1970 au fost realizate cu succes. O scurtă privire asupra principalelor sectoare ale industriei chimice oferă un tablou edificator al acestor înfăptuiri. Principalul efort s-a îndreptat spre petrochimie. Chimizarea metanului a fost orientată îndeosebi spre obținerea gazului de sinteză, destinat fabricării amoniacului, respectiv îngrășămintelor cu azot. Totodată, intrarea în funcțiune a noi instalații de reformare și cracare catalitică a țițeiului a lărgit baza de materii prime destinată petrochimiei. Ca urmare, în anul 1970, petrochimia a deținut în ansamblul producției industriei chimice o pondere de 39,8% față de 25,2%, în anul 1965, salt concretizat în fabricarea unor cantități sporite și diversificate de polimeri sintetici, îngrășăminte cu azot, detergenți etc.

Producția de materiale plastice a crescut de la 359 t în 1950 la 206 200 t în 1970. Se obține o gamă largă de materiale plastice, ca: polietilenă, polistiren, policlorură de vinil, aminoplaste, polimetacrilat de metil, celuloid etc.. Se realizează poliesteri și intermediari necesari prelucrării. Creșterea producției de materiale plastice a impus dezvoltarea sectorului de prelucrare a acestora potrivit satisfacerii unor cerințe tot mai mari din partea ramurilor industriale, transporturilor, agriculturii și sectorului bunurilor de larg consum.

Dacă în 1938 se obțineau 580 t fibre de celuloză tip viscoză, în ultimul an din cincinalul trecut s-au realizat 76 615 t fibre chimice. Creșterea și diversificarea producției, îmbunătățirea calității firelor și fibrelor sintetice și artificiale au stat în centrul preocupărilor colectivelor uzinelor noastre de la Săvinești, Iași și Brăila. Relonul, Relontexul, Melana, Teromul, celofibra de tip lînă și bumbac aduc o contribuție hotărîtoare la dezvoltarea industriei textile și a multor articole tehnice.

Crearea unei industrii proprii de cauciuc sintetic, a cărei producții a sporit în ultimul cincinal de la 30 820 t în 1961 la 61 234 t în 1970, a favorizat dezvoltarea fabricării anvelopelor auto — tractor — avion și moto-velo pentru toate tipurile de tractoare, avioane, autocamioane și automobile în dotare, inclusiv autoturismele românești Dacia 1100 și Dacia 1300.

Pe lîngă fabricarea materialelor plastice, a fibrelor chimice, a cauciucului sintetic, a fost dezvoltată și industria de detergenți pe baza unor procedee originale aplicate la fabrica „DERO" — Ploiești și uzina „AZUR" — Timișoara, produse bine apreciate atît de gospodine, cît și în sectoarele industriale unde se utilizează.

Industria de îngrășăminte chimice prezintă, de asemenea, o evoluție spectaculoasă de la 649 t (substanță activă 100%) în 1950 la 895 300 t (substanță activă 100%) în 1970 și se realizează în unități moderne cum sînt cele de la Turnu-Măgurele, Craiova și Tîrgu-Mureș. Creșterea producției este însoțită de importante schimbări calitative, în sensul sporirii ponderii sortimentelor cu eficiență economică ridicată, cum sînt îngrășămintele concentrate, ureea, îngrășămintele complexe. Totodată, calitatea îngrășămintelor a fost îmbunătățită prin schimbarea raportului între azot și fosfor, iar la îngrășămintele cu azot prin creșterea produselor de concentrație mărită.

Ritmul mediu de dezvoltare a ramurii chimiei organice de 15—19% s-a materializat în obținerea unor cantități tot mai mari de asemenea produse: coloranți organici — 8860 t în 1970 față de 977 t în 1950; lacuri și vopsele — 85 100 t în 1970 față de 188 t în 1938; negru de fum — 72 500 t în 1970 față de 657 t în 1938.

Industria chimică anorganică a progresat pe calea chimizării sării pentru fabricarea produselor sodice și a clorului, prin construirea unor instalații moderne de acid sulfuric și carbid. În acest domeniu, existent și în trecut, se poate face o comparație elocventă pentru evoluția producției chimice din țara noastră. Dacă în 1938 se obțineau 23 300 t sodă calcinată și 11 780 t sodă caustică, în 1970 producția a ajuns la 582 300 t, respectiv 314 500 t. În același timp, producția de acid sulfuric a sporit de la 44 000 t la 994 400 t, iar cea de carbid de la 5 500 t la 189 400 t.

Înainte de război România figura în statisticile mondiale printre țările cu cea mai ridicată mortalitate, îndeosebi infantilă. În anii puterii populare, paralel cu dezvoltarea rețelei medico-sanitare, a progresat și industria chimico-farmaceutică. Organizată în întreprinderi specializate pe produse de sinteză organică, extracții animale și vegetale, biosinteză și condiționare, producția noastră de medicamente a înregistrat o creștere valorică medie anuală de 10%, ceea ce a făcut ca în 1970 valoarea producției să fie de circa 37,5 ori mai mare decît în 1950.

---

* NICOLAE CEAUȘESCU: Raport la cel de al IX-lea Congres al Partidului Comunist Român. Ed. politică, 1965, p. 28—29.

Au fost evocate pe scurt aceste înfăptuiri, cunoscute de altfel de specialiștii noștri mult mai amplu, pentru a accentua faptul că ele formează o imagine a stadiului actual de dezvoltare a chimiei românești, în comparație cu trecutul, că oglindesc poziția chimiei ca ramură economică de bază în economia națională. Se știe, însă, că ele nu ar fi fost posibile fără sprijinul multilateral al partidului și statului nostru pe linia extinderii celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii, pe calea perfecționării necontenite a organizării producției și a muncii, a antrenării maselor largi de lucrători la conducerea și buna gospodărire a întreprinderilor.

Crearea și dezvoltarea unor puternice institute de cercetări în cadrul industriei chimice, a unei vaste rețele de laboratoare uzinale, întărirea colaborării cu Academia Republicii Socialiste România, cu institutele de învățămînt superior au stat la baza importantelor succese, unele cu rezonanță mondială în industria chimică. Trebuie amintită în mare, rezolvarea unor probleme principale de cercetare în petrochimie, tehnologia organică, îngrășăminte minerale, antidăunători, elastomeri, materiale plastice, fibre sintetice care sînt o dovadă a rodnicei activități multiple de cercetare științifică în chimie. Pentru rezultatele deosebite obținute în 1970 în întrecerea dintre institutele de cercetare științifică s-a conferit din nou « Ordinul Muncii » clasa I Institutului de cercetări chimice — București. Pe baza tehnologiilor elaborate aici, în anul 1970 au fost puse în funcțiune instalații productive de un înalt nivel tehnic la « Combinatul petrochimic — Pitești », la uzinele « Policolor » — București și « AZUR » — Timișoara. Cercetătorii institutului au realizat noi sortimente de coloranți, auxiliari, plastifianți etc.; economiile valutare obținute anul trecut au fost de peste 65 mil. lei și beneficiile suplimentare de 6,5 mil. lei.

Pornind de la necesitatea cît mai mare a unei valorificări a forței de creație umană, partidul a inițiat o largă mișcare de invenții și inovații care a dobîndit o legiferare potrivită actualei etape de dezvoltare a economiei naționale. Numeroase invenții au îmbogățit patrimoniul tehnico-științific al chimiei cu importante aplicări în producție. În această privință, sînt grăitoare medaliile cucerite recent de români, pentru invențiile prezentate în domeniul industriei chimice, la cel de-al 20-lea Salon festiv de primăvară internațional al inventatorilor de la Bruxelles.

Pe calea perfecționării continue a formelor și metodelor de conducere inițiate de P.C.R., se constată unanim că construirea centralelor și unităților cu statut de centrală, în cei aproape doi ani de experimentare, a dat rezultatele scontate. Noua organizare a permis apropierea conducerii de producție, folosirea mai bună a cadrelor de specialiști, ridicarea eficienței activității de producție. Cu privire la structura lor, se apreciază că cele mai bune rezultate le-au dat centralele constituite pe profilul producției, precum și cele integrate de la materia primă pînă la produsele finite. Asemenea centrale, cum este cea de îngrășăminte chimice sau de fire și fibre chimice, au reușit să stăpînească mai bine problemele organizării și conducerii producției în unitățile subordonate.

În ceea ce privește pregătirea și promovarea cadrelor în sectorul chimic se poate afirma cu hotărîre că noua generație de chimiști, călită în focul construcției socialiste, face cu cinste față problemelor complexe pe care le ridică permanenta înnoire a tehnologiilor de fabricație. Detașamentului de peste 110 000 de chimiștii i s-au alăturat recent colectivele de rafinori, cu o glorioasă tradiție revoluționară, cu o mare experiență în activitatea de producție.

PE CALEA REALIZĂRII SARCINILOR ACTUALULUI PLAN CINCINAL

O dată cu anul 1971, colectivele de muncă din industria chimică au pornit cu avînt la înfăptuirea sarcinilor înscrise în directivele celui de-al X-lea Congres al Partidului Comunist Român.

Planul de dezvoltare a economiei naționale pe perioada 1971—1975 conferă, în continuare, industriei chimice un ritm superior de dezvoltare. În acești ani, ramurii noastre îi este alocată o pătrime din totalul investițiilor industriale, față de o cincime în cincinalul anterior, ceea ce va avea drept urmare apariția, pe harta țării, a peste 300 de obiective noi.

În scopul obținerii unei eficiențe ridicate a investițiilor, lucrătorii din întreprinderile chimice se preocupă de aplicarea unor măsuri privind optimizarea liniilor tehnologice și introducerea progresului tehnologic, ridicarea nivelului de automatizare în conducerea proceselor tehnologice, optimizarea funcționării instalațiilor cu ajutorul calculatoarelor electronice. Astfel, în cursul actualului cincinal se preconizează construirea unor noi unități de mare capacitate, ca, de pildă, liniile de amoniac cu o producție anuală de 300 000 t, precum și instalația de piroliză a hidrocarburilor gazoase și a benzinei, cu o producție de 220 000 t/an, etilenă de la combinatul din Pitești.

Noi instalații vor intra în funcțiune și în sectorul de prelucrare a țițeiului, ceea ce va contribui la creșterea gradului de valorificare a tonei de țiței, la diversificarea și îmbunătățirea produselor destinate petrochimiei, a carburanților și lubrifianților.

Directivele Congresului al X-lea al partidului prevăd că producția globală a industriei chimice să sporească în actualul cincinal cu 85—92%, principala tendință fiind creșterea ponderii produselor cu un grad înalt de chimizare. Astfel, în domeniul producției de îngrășăminte, care va spori de aproape trei ori, se va trece la fabricarea îngrășămintelor complexe pe bază de azot, fosfor, potasiu, cît și la obținerea unor antidăunători cu caracteristici superioare.

Producția de materiale plastice și rășini sintetice se va dubla îndeosebi pe seama fabricării unor sortimente noi, cum sînt polipropilena, polietilena de joasă presiune, polietilena amil-sodiu, nitrilcauciucul, copolimerii sintetici acrilici și stirenici etc. O dinamică ridicată va cunoaște și fabricarea firelor și fibrelor chimice, obținîndu-se sortimente superioare — fire poliamidice și polipropilenice, fire profilate și texturate.

O preocupare deosebită o va constitui lărgirea nomenclatorului producției de auxiliari și produse de mic tonaj, de o importanță deosebită în dezvoltarea tuturor ramurilor economice. Se vor fabrica produse cu valoare însemnată: catalizatori, auxiliari pentru industria chimică și textilă, inițiatori de polimerizare pentru materiale plastice, vulcanicite și antioxidanți pentru prelucrarea cauciucului, coloranți. Aceste produse noi vor fi realizate, în marea lor majoritate, după o concepție proprie.

Dezvoltarea amplă pe care o va cunoaște chimia se va datora, în principal, creșterii productivității muncii în această perioadă în proporție de 70%.

Conducerea unor instalații de mare complexitate va necesita intensificarea acțiunii de pregătire a cadrelor. În acest sens se prevede ca în anul 1975 procentul muncitorilor calificați în industria chimică să fie de aproape 95%.

Activitatea în industria chimică și în sectorul de prelucrare a țițeiului urmează să fie sprijinită puternic de institutele de cercetare și proiectare, de unitățile producătoare de utilaj chimic, de întreprinderile specializate în construcții industriale.

Este un program vast care se încadrează în programul general de industrializare socialistă a țării, în etapa actuală, și căruia partidul i-a acordat din primele luni ale acestui an o atenție deosebită. Au avut loc evenimente deosebite, inițiate de partid, pentru dezvoltarea multilaterală a țării în actualul cincinal, cu puternice rezonanțe și în activitatea chimiștilor.

Plenara Comitetului Central al Partidului Comunist Român din 10—11 februarie a analizat probleme de o deosebită importanță pentru activitatea societății noastre socialiste. Ea a făcut bilanțul marilor realizări și transformări înregistrate în viața economică și socială a patriei noastre, a statornicit măsuri pentru perfecționarea în continuare a conducerii de partid și de stat, pentru întărirea legăturii cu masele a organelor conducătoare ale partidului și statului, a indicat măsuri privind ridicarea continuă a calificării profesionale, însușirea științei conducerii sociale.

O realizare deosebită poate fi socotită legiferarea problemelor de comerț exterior și cooperarea economică și tehnico-științifică. În perioada 1966—1970, exportul de produse chimice românești a crescut de 8,8 ori și s-a diversificat foarte mult. În actualul cincinal se prevede ca exportul de chimicale să se multiplice: la sodă caustică de patru ori, la sodă calcinată de două ori, la carbid de trei ori, la fibre sintetice de 3,5 ori, la PVC praf de șase ori. Intreprinderile de comerț exterior AZOEXPORT, DANUBIANA, FIBREX, IMECO, COLOR, CHIMIMPORT, ROMCHIM, PETROLEXPORT și PETROM sînt chemate să ridice pe trepte superioare desfacerea produselor românești peste hotare, să contribuie la afirmarea României ca partener bun în relațiile de export-import de produse și tehnologii chimice.

În ceea ce privește cooperarea vor fi depuse eforturi susținute în vederea stabilirii și promovării unui vast program de legături economice și tehnico-științifice cu toate țările socialiste. De asemenea, discuțiile purtate cu reprezentanții unor firme și organizații din țările capitaliste au arătat existența unor posibilități de cooperare. Aceste posibilități urmează să fie concretizate în spiritul legii intrate în vigoare în acest an, care deschide noi căi în domeniul cooperării în producție.

Industria noastră chimică este o ramură viguroasă, tînără, nu numai ca existență, ci și ca vîrstă a cadrelor sale. Iată pentru ce lucrările celui de-al IX-lea Congres al Uniunii Tineretului Comunist au constituit un eveniment major în orientarea activității zecilor de mii de tineri care lucrează în chimie. Soluționarea corespunzătoare a problemelor legate de ridicarea calificării tinerilor muncitori, ingineri și tehnicieni, cointeresarea lor materială, promovarea cadrelor tinere după pregătirea și capacitățile lor, problemele legate de condițiile de viață, sînt jaloane importante pentru activitatea conducerii unităților chimice și a ministerului nostru.

Consfătuirea de lucru a conducătorilor centralelor industriale și a celorlalte unități cu statut de centrală convocată de C.C. al P.C.R. la sfîrșitul lunii februarie, prețioasele indicații date cu acest prilej de secretarul general al partidului nostru tovarășul Nicolae Ceaușescu, contribuie la întărirea organizatorică a centralelor, la îmbunătățirea metodelor și stilului lor de lucru.

În legătură cu pregătirea cadrelor, acțiunea de reciclare inițiată de partid, răspunde unei necesități obiective, aceea a perfecționării cunoștințelor, deosebit de importantă în domeniul chimiei, unde acestea se înnoiesc într-un ritm vertiginos.

Congresul Uniunii Generale a Sindicatelor din martie a.c. a demonstrat încă o dată coeziunea și unitatea națiunii noastre socialiste, a constituit totodată o puternică manifestare a unității de granit a întregului nostru popor în jurul partidului. Principiile care stau în prezent la baza activității sindicatului, — autonomia și democrația sindicală — fac parte integrantă din democrația noastră socialistă și sînt menite să contribuie și în sectorul nostru la realizarea planurilor de producție, la ridicarea nivelului social și cultural, la îmbunătățirea condițiilor de muncă și de viață ale salariaților.

Către Partidul Comunist Român, promotorul și sprijinitorul industrializării socialiste, și în acest cadru a industriei noastre chimice, se îndreaptă în aceste zile gîndurile tuturor lucrătorilor din unitățile noastre, angajîndu-se să nu precupețească nici un efort pentru realizarea în cele mai bune condițiuni, zi de zi, a sarcinilor din primul an al noului cincinal, pentru a ridica pe trepte tot mai înalte chimia românească, contribuind din plin la înflorirea economică a patriei noastre.

———— o ————

E. Dutkai

SINTEZA CICLOHEXILAMINEI

STUDIU TERMODINAMIC

Punîndu-se problema elaborării unui proces tehnologic pentru sinteza ciclohexilaminei din ciclohexanol și amoniac prin cataliza eterogenă în fază de vapori, s-a considerat utilă determinarea în prealabil, prin calcule termodinamice, a condițiilor optime de sinteză. Pe lîngă informații prețioase asupra condițiilor de lucru, aceste calcule pot furniza și date asupra sensibilității procesului la variații ale acestor condiții.

Lipsa aproape totală a datelor de literatură asupra sintezei ciclohexilaminei a constituit un alt motiv care a determinat efectuarea acestui studiu.

Metoda folosită în această lucrare pentru stabilirea condițiilor optime din punct de vedere termodinamic ale sintezei ciclohexilaminei se bazează pe determinarea efectelor temperaturii și ale presiunii asupra căldurii de reacție și a echilibrului chimic.

Temperatura și căldura de reacție

Pentru reacția chimică studiată se consideră următoarea ecuație de un tip general:

$$aA + bB \rightleftharpoons rR + sS \qquad (1)$$

Căldura specifică fiind o proprietate extensivă, variația ei în sistem este:

$$\Delta C_p = [r(C_p)_R + s(C_p)_S] - [a(C_p)_A + b(C_p)_B] \qquad (2)$$

unde C_p se referă la capacitatea calorică molară a componenților.

Luîndu-se în considerație variația entalpiei sistemului, se obține prin integrarea ecuației lui Kirchhoff [1].

$$\Delta H_T = \int_0^T \Delta C_p \mathrm{d}T. \qquad (3)$$

Pentru capacitatea calorică se pot scrie ecuații de felul:

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \ldots \qquad (4)$$

în care α, β și γ sînt constante empirice.

Capacitatea calorică a sistemului poate fi exprimată, deci, ca o funcție de temperatură:

$$\Delta C_p = \Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2 + \ldots \qquad (5)$$

unde:

$$\Delta\alpha = [r\alpha_R + s\alpha_S] - [a\alpha_A + b\alpha_B] \qquad (6)$$

Ecuații similare se obțin și pentru termenii β și γ.

Integrînd ecuația (3), cu ajutorul ecuației (5) se obține:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta\alpha T + 1/2\,\Delta\beta T^2 + 1/3\,\Delta\gamma T^3 \qquad (7)$$

în care constanta de integrare ΔH_0 reprezintă variația entalpiei de reacție la 0°K.

Ecuațiile dezvoltate se pot aplica reacției de sinteză a ciclohexilaminei:

$$C_6H_{11}-OH_{(g)} + NH_{3(g)} \rightleftharpoons C_6H_{11}-NH_{2(g)} + H_2O_{(g)} \qquad (8)$$

Entalpia de reacție la presiune și temperatură-standard se calculează din căldurile de formare a componenților trecute în tabela 1. Astfel, pentru sinteza ciclohexilaminei la 25°C și 1 atm, $\Delta H_{298} = -2450$ cal.

Variația capacității calorice a sistemului redat de ecuația (8) este:

$$\Delta C_p = C_{pC_6H_{11}-NH_2} + C_{pH_2O} - C_{pC_6H_{11}-OH} - C_{pNH_3} =$$
$$= -1{,}1687 + 0{,}2211 \cdot 10^{-2} \cdot T + 0{,}04439 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$$

și:

$$\Delta\alpha = -1{,}1687; \quad \Delta\beta = 0{,}2211 \cdot 10^{-2};$$
$$\Delta\gamma = 0{,}04439 \cdot 10^{-4}$$

Înlocuind aceste valori în ecuația (7), se obține:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 - 1{,}1687\ T + 0{,}1105 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 0{,}0148 \cdot 10^{-4} \cdot T^3.$$

La 25°C și 1 atm, $\Delta H_T = -2450$ cal. Se înlocuiește această valoare în ultima ecuație pentru a determina constanta ΔH_0.

Se obține $\Delta H_0 = -2239$ cal.

Astfel:

$$\Delta H_T = -2239 - 1{,}1687\ T + 0{,}1105 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 0{,}0148 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 \qquad (9)$$

Tabela 1

MĂRIMI TERMODINAMICE ALE COMPONENȚILOR

Produsul	ΔH_f 298, cal/g/mol	ΔF_f 298 cal/g/mol	C_p, cal/g/mol°K		
			α	$\beta \cdot 10^2$	$\gamma \cdot 10^4$
Ciclohexanol, g	—6783	—2643	— 8,4302	16,1018	—0,8816
Amoniac, g	—1104	— 397	6,086	0,8812	—0,01506
Ciclohexilamină, g	—2353	—2397	—10,7647	16,9743	—0,8557
Apă, g	—5779	—5463	7,256	0,2298	0,00283

Tabela 2

VARIAȚIA CĂLDURII DE REACȚIE CU TEMPERATURA

Temperatura, °K	ΔH_T, cal/g mol	Temperatura, °C	ΔH_T, cal/g mol
298	—2450	25	—2450
300	—2449	100	—2444
350	—2446	150	—2421
400	—2434	200	—2385
450	—2406	250	—2333
500	—2361	300	—2265
550	—2301	350	—2172
600	—2221	400	—2073
650	—2123	450	—1943
700	—2006	500	—1799

Folosind ecuația (9) s-a putut determina influența temperaturii asupra căldurii de reacție (tabela 2). Cu creșterea temperaturii scade exotermicitatea reacției.

Presiunea și căldura de reacție

Se dezvoltă o ecuație care să permită calculul variației entalpiei în raport cu presiunea. Se pleacă de la ecuația cunoscută:

$$dH = TdS + VdP. \tag{10}$$

și se împarte cu dP (temperatura este constantă):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \tag{11}$$

Entalpia liberă g rezultă din ecuația:

$$dg = -SdT + VdP \tag{12}$$

Deoarece dg este o diferențială totală, se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{13}$$

Înlocuind ecuația (13) în ecuația (11), rezultă:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \tag{14}$$

Ecuația (14) poate fi aplicată fiecărui component din reacția de sinteză a ciclohexilaminei. Efectuînd o însumare algebrică, urmată de o integrare, se obține:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_{P^0}^{P} \Delta V dP - T\int_{P^0}^{P}\left[\frac{\partial(\Delta V)}{\partial T}\right]_P dP \tag{15}$$

unde: $\Delta V = V_R + V_S - V_A - V_B$ (16)

V fiind volumul molar al unui component (cm^3/g/mol) și unde starea-standard a fiecărui component este substanța pură la P°, ecuația (14) arată că, în cazul unor condiții ideale, presiunea nu afectează căldura de reactie, deoarece:

$$PV = RT; \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = \frac{R}{P}\ ;\ V = RT/P$$

astfel că:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$$

La presiuni mai ridicate, condițiile nu vor fi ideale și, în consecință, presiunea va afecta căldura de reacție. Pentru a determina acest efect va trebui utilizată o ecuație de stare introdusă în ecuația (15). S-a ales ecuația lui Berthelot, deoarece are pe V explicitat:

$$PV = RT\left[1 + \frac{9}{128}\frac{PT_c}{P_cT}\left(1 - 6\frac{T_c^2}{T^2}\right)\right] \tag{17}$$

P_c și T_c sînt presiunea și temperatura critică. Valorile acestor constante sînt redate în tabela 3.

Tabela 3

CONSTANTE CRITICE ALE COMPONENȚILOR

Produsul	T_c, °K	P_c, atm	V_c cm^3/g. mol	Z_c
Ciclohexanol, g	620	43,70	326,50	0,280
Amoniac, g	405,6	112,50	72,50	0,242
Ciclohexilamină, g	615	41,50	336,50	0,277
Apă, g	647	218,30	56,00	0,230

În acest caz:

$$\Delta V = V_{C_6H_{11}-NH_2} + V_{H_2O} - V_{C_6H_{11}-OH} - V_{NH_3} \tag{18}$$

Combinînd ecuațiile (17) și (18) se obține:

$$\Delta V = \frac{9}{128}R\left[\frac{T_{cC_6H_{11}-NH_2}}{P_{cC_6H_{11}-NH_2}}\left(1-6\frac{T_c^2{}_{C_6H_{11}-NH_2}}{T^2}\right) + \frac{T_{cH_2O}}{P_{cH_2O}}\left(1 - 6\frac{T_c^2{}_{H_2O}}{T^2}\right) - \frac{T_{cC_6H_{11}-OH}}{P_{cC_6H_{11}-OH}}\left(1 - 6\frac{T_c^2{}_{C_6H_{11}-OH}}{T^2}\right) - \frac{T_{cNH_3}}{P_{cNH_3}}\left(1 - 6\frac{T_c^2{}_{NH_3}}{T^2}\right)\right] \tag{19}$$

Folosind ecuația (19), rezultă:

$$\int \Delta V dP = \frac{9\,RP}{128}\left[\frac{T_{cC_6H_{11}-NH_2}}{P_{cC_6H_{11}-NH_2}}\left(1 - 6\frac{T_c^2{}_{C_6H_{11}-NH_2}}{T^2}\right) + \frac{T_{cH_2O}}{P_{cH_2O}}\left(1 - 6\frac{T_c^2{}_{H_2O}}{T^2}\right) - \frac{T_{cC_6H_{11}-OH}}{P_{cC_6H_{11}-OH}}\left(1 - 6\frac{T_c^2{}_{C_6H_{11}-OH}}{T^2}\right) - \frac{T_{cNH_3}}{P_{cNH_3}}\left(1 - 6\frac{T_c^2{}_{NH_3}}{T^2}\right)\right] \tag{20}$$

$$\int\left[\frac{\partial(\Delta V)}{\partial T}\right]_P dP = \frac{108\,RP}{128\,T^3}\left[\frac{T_c^3{}_{C_6H_{11}-NH_2}}{P_{cC_6H_{11}-NH_2}} + \frac{T_c^3{}_{H_2O}}{P_{cH_2O}} - \frac{T_c^3{}_{C_6H_{11}-OH}}{P_{cC_6H_{11}-OH}} - \frac{T_c^3{}_{NH_3}}{P_{cNH_3}}\right] \tag{21}$$

Din ecuațiile (15), (20) și (21), se obține:

$$\Delta H_{T,P} = \Delta H_{T,P^0} + \frac{9\,RP}{128}\left[\frac{T_{cC_6H_{11}-NH_2}}{P_{cC_6H_{11}-NH_2}} + \frac{T_{cH_2O}}{P_{cH_2O}} - \frac{T_{cC_6H_{11}-OH}}{P_{cC_6H_{11}-OH}} - \frac{T_{cNH_3}}{P_{cNH_3}} + \frac{18}{T^2}\left[\frac{T_c^3{}_{C_6H_{11}-OH}}{P_{cC_6H_{11}-OH}} + \frac{T_c^3{}_{NH_3}}{P_{cNH_3}} - \frac{T_c^3{}_{C_6H_{11}-NH_2}}{P_{cC_6H_{11}-NH_2}} - \frac{T_c^3{}_{H_2O}}{P_{cH_2O}}\right]\right] \tag{22}$$

Înlocuind în ecuația (22) valorile constantelor critice din tabela 3, se obține:

$$\Delta H_{T.P} = \Delta H_{T.P^0} - \frac{1985000}{T^2} P. \quad (23)$$

$\Delta H_{T.P^0}$ este o constantă care corespunde la o presiune de 1 atm dar are valori diferite în funcție de temperatură. Aceste valori se determină la 1 atm cu ajutorul ecuației (9). Cunoscînd pe $\Delta H_{T.P^0}$ pentru o anumită temperatură, prin înlocuirea lui în ecuația (23), rezultă o serie de ecuații liniare de tipul:

$$\Delta H_{T.P.} = \Delta H_{T.P^0} - mP. \quad (24)$$

Variația căldurii de reacție cu presiunea la diferite temperaturi este redată în figura 1. Se poate observa ușor un domeniu de condiții de lucru optim și stabil.

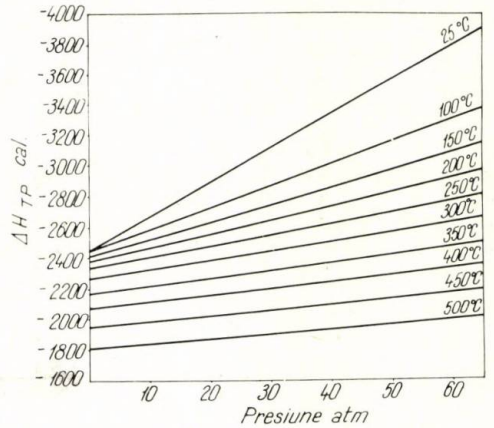


Fig. 1. Efectul presiunii asupra căldurii de reacție la sinteza ciclohexilaminei.

Constanta de echilibru

Constanta de echilibru, ca o funcție de temperatură, poate fi calculată cu ecuațiile:

$$\Delta F^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (25)$$

$$\Delta F^0 = -RT \ln Ka, \quad (26)$$

$$\frac{d \ln Ka}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (27)$$

unde:

ΔF^0 este variația energiei libere a reacției;
ΔS^0 — variația entropiei reacției;
ΔH^0 — variația căldurii de reacție;
T — temperatura absolută;
Ka — constanta de echilibru exprimată în termeni de activitate.

Indicele zero se referă la variația energiei libere, a căldurii de reacție și a entropiei în condiția în care reactanții și produsele de reacție sînt într-o stare — standard, avînd activitatea egală cu unitatea.

Înlocuind ecuația (7) în ecuația (27), rezultă:

$$\int d \ln Ka = \int \left[\frac{\Delta H_0}{RT^2} + \frac{\Delta\alpha}{RT} + \frac{1}{2}\frac{\Delta\beta}{R} + \frac{1}{3}\frac{\Delta\gamma}{R} T \right] dT \quad (28)$$

Se integrează ecuația (28):

$$\ln Ka = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta\alpha \ln T}{R} + \frac{1}{2}\frac{\Delta\beta\, T}{R} + \frac{1}{6}\frac{\Delta\gamma\, T^2}{R} + C \quad (29)$$

Combinînd ecuația (26) și (29) se obține:

$$\Delta F^0 = \Delta H_0 - \Delta\alpha T \ln T - \frac{1}{2}\Delta\beta T^2 - \frac{1}{6}\Delta\gamma T^3 + IT \quad (30)$$

unde $I = -RC$.

Constantele de integrare I și C se pot determina cunoscînd o valoare pentru ΔF^0 sau Ka. Variația energiei libere ΔF^0 a reacției de sinteză a ciclohexilaminei calculată cu ajutorul energiilor libere de formare a componenților (tabela 1) este de — 260 cal/g mol. Înlocuind această valoare în ecuația (30) pentru $T = 298°K$ se obține $I = 0{,}386$.

Ecuația finală pentru Ka ca o funcție de temperatură este atunci:

$$\log Ka = \frac{488}{T} - 0{,}588 \log T + 0{,}0242.10^{-2} \cdot T + 0{,}001615 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 0{,}0845 \quad (31)$$

Introducînd diferite valori pentru T în ecuația (31), se obțin rezultatele prezentate în tabela 4. Deoarece reacția este exotermă, echilibrul devine mai nefavorabil ciclohexilaminei cu creșterea temperaturii. Se admite pentru început că componenții care iau parte la reacție se comportă în fază gazoasă ca gaze ideale. Se pleacă de la 1 mol ciclohexanol și b moli amoniac. Se notează cu x conversia ciclohexanolului în ciclohexilamină. La echilibru, există atunci următorul număr de moli din fiecare component:

Moli $C_6H_{11} - NH_2$	$= x$
Moli H_2O	$= x$
Moli $C_6 H_{11} - OH$	$= 1 - x$
Moli NH_3	$= b - x$
Total	$1 + b$

În acest caz, constanta de echilibru Ka este egală cu Kn, constanta de echilibru exprimată în termeni de fracții molare. Se poate scrie atunci:

$$Ka = Kn \quad (32)$$

$$Kn = \frac{x^2}{(1-x)(b-x)}. \quad (33)$$

Rezolvînd această ecuație în x, se obține pentru conversie:

$$x = \frac{-(b+1) + \sqrt{[(b+1)Kn]^2 + 4(1-Kn)bKn}}{2(1-Kn)} \quad (34)$$

Cu ecuația (34) s-a calculat conversia ciclohexanolului în ciclohexilamină, în funcție de raportul molar

Tabela 4

Ka ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ

T, °C	25	100	150	200	250
	1,592	0,6710	0,4554	0,3357	0,2690
T, °C	300	350	400	450	500
	0,2179	0,1876	0,1643	0,1478	0,1353

Tabela 5

VARIAȚIA CONVERSIEI X CU TEMPERATURA ȘI RAPORTUL MOLAR AMONIAC/CICLOHEXANOL (PRESIUNEA = 1 ATM)

Temperatura, °C	t (raport molar amoniac/ciclohexanol)				
	1	5	10	15	20
100	45,00	78,30	86,50	88,25	91,25
150	40,00	73,00	85,00	87,60	88,50
200	36,50	68,00	79,50	84,50	86,70
250	33,80	64,10	75,90	82,00	85,40
300	31,80	61,20	73,10	79,20	82,50
350	30,20	58,70	70,80	77,00	81,10
400	28,80	56,50	68,90	75,50	79,50
450	27,75	54,80	67,00	74,00	78,50
500	27,00	53,20	66,00	72,90	77,60

amoniac / ciclohexanol (b) la diferite temperaturi (tabela 5). Are loc o creștere a conversiei o dată cu creșterea raportului molar.

Considerațiile expuse se aplică amestecului de reacție la presiunea de 1 atm. Deși constanta de echilibru Ka este o funcție numai de temperatură, starea de echilibru a sistemului depinde și de presiune.

Constanta de echilibru pentru ecuația (1) în termeni de activitate este:

$$Ka = \frac{a_R^r \cdot a_S^s}{a_A^a \cdot a_B^b}. \tag{35}$$

Dacă se ia ca stare-standard a componenților ce iau parte la reacție starea în care fugacitățile lor sînt egale cu 1 atm, atunci activitatea fiecărui component poate fi înlocuită cu fugacitatea lui, așa că se poate scrie pentru constanta de echilibru:

$$K_f = \frac{f_R^r \cdot f_S^s}{f_A^a \cdot f_B^b} \tag{36}$$

unde f este fugacitatea.

Dar: $f/p = \gamma$,

unde γ este coeficientul de fugacitate și p este presiunea parțială.

Efectuînd înlocuirile în ecuația (36), se obține:

$$K_f = \frac{p_R^r \cdot p_S^s}{p_A^a \cdot p_B^b} \cdot \frac{\gamma_R^r \cdot \gamma_S^s}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}. \tag{37}$$

În general, nu se dispune de date pentru determinarea fugacităților gazelor individuale într-un amestec. O aproximație este: $f \simeq nf^0$,

unde f este fugacitatea unui component în amestecul de gaze;

f^0 — fugacitatea componentului pur la presiunea totală; P

n — fracția molară a componentului în amestec.

Dacă $\gamma^0 = f^0/P$, atunci expresia pentru constanta de echilibru devine:

$$K_{f^0} = \frac{n_R^r \cdot n_S^s}{n_A^a \cdot n_B^b} \cdot \frac{\gamma_R^{0r} \cdot \gamma_S^{0s}}{\gamma_A^{0a} \cdot \gamma_B^{0b}} P^{\Delta N} \tag{38}$$

unde ΔN reprezintă variația numărului de moli în reacție:

$$\Delta N = (r + s) - (a + b) \tag{39}$$

Notînd cu:

$$K_{p^0} = KnP^{\Delta N},$$

ecuația (38) devine:

$$K_{f^0} = K_{p^0} \cdot K_{\gamma^0}. \tag{40}$$

Tabela 6

K_{p^0} ÎN FUNCȚIE DE PRESIUNE ȘI TEMPERATURĂ

Temperatura, °C	P atm	$C_6H_{11}-NH_2$, γ^0	H_2O, γ^0	$C_6H_{11}-OH$ γ^0	NH_3 γ^0	K_{γ^0}	K_{p^0}
150	10	0,3020	0,9420	0,2880	0,975	1,014	0,450
	20	0,1730	0,5220	0,1600	0,942	0,650	0,702
	30	0,1180	0,3260	0,1050	0,923	0,397	1,150
	40	0,0912	0,2430	0,0811	0,896	0,305	1,495
	50	0,0767	0,1950	0,0676	0,870	0,254	1,799
	60	0,0662	0,1640	0,0601	0,844	0,214	2,130
200	10	0,7050	0,970	0,641	0,985	1,080	0,310
	20	0,368	0,932	0,347	0,980	1,010	0,332
	30	0,252	0,803	0,242	0,944	0,888	0,378
	40	0,194	0,638	0,183	0,923	0,734	0,457
	50	0,162	0,505	0,151	0,904	0,600	0,560
	60	0,141	0,407	0,130	0,887	0,498	0,674
250	10	0,874	0,975	0,874	0,980	0,995	0,2705
	20	0,638	0,942	0,620	0,975	0,990	0,2725
	30	0,450	0,905	0,428	0,961	0,986	0,2730
	40	0,351	0,887	0,333	0,950	0,984	0,2740
	50	0,283	0,870	0,279	0,933	0,945	0,2845
	60	0,252	0,757	0,240	0,919	0,866	0,3100
300	10	0,896	0,980	0,914	0,995	0,966	0,2250
	20	0,811	0,919	0,810	0,980	0,942	0,2310
	30	0,684	0,923	0,692	0,978	0,938	0,2320
	40	0,538	0,909	0,544	0,961	0,935	0,2330
	50	0,445	0,887	0,455	0,951	0,912	0,2382
	60	0,392	0,861	0,437	0,937	0,825	0,2640
350	10	0,923	0,990	0,934	0,996	0,974	0,1925
	20	0,852	0,965	0,868	0,990	0,955	0,1965
	30	0,770	0,942	0,779	0,988	0,945	0,1985
	40	0,695	0,923	0,698	0,982	0,935	0,2008
	50	0,608	0,905	0,608	0,971	0,930	0,2020
	60	0,538	0,887	0,532	0,962	0,920	0,2040
400	10	0,937	0,992	0,942	0,997	0,987	0,1664
	20	0,883	0,980	0,903	0,991	0,977	0,1681
	30	0,827	0,958	0,837	0,986	0,965	0,1704
	40	0,780	0,942	0,780	0,982	0,960	0,1714
	50	0,726	0,932	0,724	0,980	0,955	0,1720
	60	0,670	0,923	0,664	0,976	0,953	0,1725
450	10	0,956	0,994	0,966	0,998	0,989	0,1491
	20	0,905	0,980	0,905	0,994	0,986	0,1496
	30	0,857	0,966	0,861	0,990	0,972	0,1517
	40	0,803	0,958	0,811	0,985	0,963	0,1530
	50	0,764	0,944	0,763	0,981	0,958	0,1540
	60	0,691	0,933	0,712	0,978	0,925	0,1594
500	10	0,970	0,996	0,978	0,999	0,992	0,1365
	20	0,933	0,990	0,939	0,996	0,988	0,1370
	30	0,883	0,975	0,887	0,992	0,980	0,1380
	40	0,848	0,964	0,852	0,987	0,971	0,1392
	50	0,815	0,952	0,819	0,982	0,965	0,1404
	60	0,779	0,942	0,783	0,978	0,958	0,1412

La presiuni mici, unde se poate admite o stare ideală $K_{\gamma^0} = 1$ și $K_{p^0} = K_{f^0}$. La presiuni mai mari, însă, K_{p^0} nu este constantă, fiind o funcție de presiune. Pentru a o calcula trebuie cunoscute valorile lui K_{f_0} și K_{γ^0}.

Coeficienții de fugacitate γ° a componenților puri s-au determinat cu ajutorul diagramelor Redlich — Kwong [2]. În acest fel se poate determina efectul presiunii asupra lui K_{γ^0} la oricare temperatură. K_{f^0}, respectiv Ka, este o funcție de temperatură și este independentă de presiune. Cunoscînd valoarea lui K_{f_0} (tabela 4) și calculînd pe K_{γ^0} cu ajutorul diagramei Redlich — Kwong, s-a putut calcula K_{p^0} ca o funcție de temperatură și de presiune. Valorile lui sînt redate în tabela 6.

Revenind la ecuația (34), s-a calculat variația conversiei ciclohexanolului în funcție de raportul molar amoniac / ciclohexanol (b), la diferite presiuni și la temperatura de 200°C (tabela 7).

Tabela 7

VARIAȚIA CONVERSIEI X CU PRESIUNEA ȘI RAPORTUL MOLAR (b) (TEMPERATURA = 200°C)

Presiune atm.	b (raport molar amoniac/ciclohexanol)				
	1	5	10	15	20
10	35,70	66,60	78,50	82,70	86,40
20	36,40	67,90	79,30	84,20	84,50
30	38,20	69,90	81,50	85,20	87,30
40	40,25	72,50	83,40	88,00	89,50
50	42,00	75,00	85,10	90,10	92,00
60	45,10	78,10	86,00	92,00	93,50

Concluzii

Sinteza ciclohexilaminei din ciclohexanol și amoniac, studiată sub aspect termodinamic, a dus la următoarele rezultate:

— Reacția este exotermă, căldura de reacție micșorîndu-se cu creșterea temperaturii.

— Creșterea presiunii atrage după sine o creștere a căldurii de reacție. Variația cea mai accentuată a acesteia cu presiunea are loc la temperaturi mici. Un domeniu stabil de lucru în această privință este cel situat la temperaturi mai mari de 200°C, cînd căldura de reacție variază puțin cu creșterea presiunii.

— Conform principiului Le Chatelier — Braun, temperatura trebuie menținută la o valoare minimă la care practic se poate obține conversia maximă. Constanta de echilibru și, respectiv, conversia ciclohexanolului în ciclohexilamină sînt în această privință concludente. Ele scad cu creșterea temperaturii.

— Raportul molar amoniac / ciclohexanol influențează favorabil conversia ciclohexanolului. Trebuie să se lucreze la o valoare optimă a acestuia determinat de conversie, pe de o parte, și costul separării amoniacului, pe de altă parte. Valoarea acestui raport trebuie să fie situat la peste 10, unde conversia nu mai crește sensibil.

— Presiunea determină o creștere a conversiei. Această creștere este mai accentuată la temperaturi mici de reacție. Este încă un motiv pentru a se lucra la temperaturi joase. Creșterea de presiune este, însă, limitată, pentru o anumită temperatură, de punctul de fierbere a ciclohexanolului, care depinde de presiunea lui parțială în amestecul de reactanți, respectiv de raportul molar amoniac/ciclohexanol.

Notații:

a — moli din componentul A (ciclohexanol);
b — moli din componentul B (amoniac);
C — constantă de integrare;
C_p — căldura specifică, cal/g mol °K;
F — energia liberă, cal/g mol;
g — entalpia liberă, cal/g mol;
ΔH — căldura de reacție, cal/g mol;
I — constanta de integrare;
Ka, K_f, Kn, K_p, $K\gamma$ — constantă de echilibru în termeni de activitate, fugacitate, fracție molară, presiune parțială și coeficienți de fugacitate;
n — fracția molară a unui component în amestec;
p — presiunea parțială, atm;
P — presiunea totală, atm;
P_c — presiunea critică, atm;
r — moli din componentul R (ciclohexilamină);
R — constanta gazelor, cal/°K/mol;
s — moli din componentul S (apă);
S — entropia, cal/°K;
T — temperatura absolută, °K;
T_c — temperatura critică, °K;
V — volumul molar, cm^3/g moli;
α, β, γ — constante empirice;
γ^0 — coeficient de fugacitate.

Bibliografie

1. Erdey-Gruz, T., și Schay, G. Chimie Fizică teoretică v. I., II. Ed. tehnică, București, 1957.
2. Wayne, C. Edmister, În: Hydrocarbon Process, **47**, nr. 9, 1968, p. 239.
3. Verma, K. K. și Doraiswamy, L. K. În: Ind. Eng. Chem. Fund. **4**, 1965, p. 389.
4. Van Krevelen, D. W. și Chermin, H. A. G. În: Chem. Eng. Sci. nr. 1, 1951, p. 66.
5. Rihani, D. N. și Doraiswamy, L. K. În: Ind. Eng. Chem. Fund. nr. 4, 1965, p. 17.
6. Reid, R. C. și Sherwood, Th. K. "The properties of gases and liquids" New-York, 1964.
7. Smith, J. M. și Van Ness H. C. Introduction to chemical Engineering Thermodynamics, New York, 1959.
8. Smith, B. D. Design of equilibrium stage processes, New York, 1963.
9. Wilson, H. C. și Reis, L. J. Principles of chemical Engineering Thermodynamics, New York, 1956.
10. Karapetianț, M. H. Termodinamică chimică, București, 1956.

CRONICĂ

A XIV-a sesiune ştiinţifică a Institutului politehnic Bucureşti, 10—11 aprilie 1971

Recenta sesiune ştiinţifică a Institutului politehnic—Bucureşti, consacrată sărbătorii semicentenarului P.C.R., a reunit într-o dezbatere largă şi fructuoasă cadre didactice din învăţământul superior, specialişti din institutele de cercetări, institutele de proiectări şi din producţie.

Lucrările s-au desfăşurat în cadrul a treizeci şi trei de secţii. Un număr important dintre lucrările prezentate la unele secţii au fost rodul colaborării specialiştilor din învăţământul superior cu specialişti din producţie sau din cercetare.

În cadrul secţiei a XII-a, Utilaj pentru industria chimică, lucrările prezentate au tratat o mare varietate de probleme, dintre care unele de un deosebit interes pentru proiectare. Au participat cadre didactice din Institutul politehnic—Bucureşti şi Institutul de petrol, gaze şi geologie şi specialişti de la Institutul de cercetări şi proiectări utilaj chimic şi rafinării, Institutul de proiectări pentru industria chimică anorganică, Laboratorul central de cercetări mase plastice şi auxiliari şi Uzina de utilaj chimic—Bucureşti. Lucrările prezentate la această secţie s-au referit la: calculul flanşelor, al rezervoarelor, al corpurilor sferice cu perete gros, al solicitărilor din reazemele laterale ale recipientelor cilindrice verticale, al rezistenţei plăcilor tubulare dinamica ciucurilor cu ruliu, termomecanica zonei de tranziţie a maşinii de extrudere, puterea maşinii de extrudere fără melc, soluţii constructive optime pentru sistemele de amestecare etc.
În cuprinsul secţiei a XIII-a, Tehnologia chimică anorganică şi tehnologia silicaţilor, lucrările prezentate au tratat, în general, probleme legate de: schimbătorii de ioni, schimb ionic, tehnologii integrate, îngrăşăminte concentrate şi complexe, metode combinate pentru depoluarea atmosferei şi apei, lianţi, sticle silicosodice etc. Au participat cadre didactice din învăţământul superior şi specialişti de la întreprinderea poligrafică „Tiparul"—Bucureşti şi de la Centrala industrială de medicamente şi coloranţi.

În cadrul secţiei a XIV-a, au fost susţinute un număr mare de lucrări a căror tematică variată se referă la domeniile: chimie anorganică, chimie organică, chimie analitică, chimie fizică şi electrochimie. Au participat cadre didactice din Institutul politehnic, cercetători de la Centrul de chimie organică al Ministerului Învăţământului şi de la Institutul de chimie fizică din Bucureşti.
Lucrările prezentate la secţia a XV-a au abordat o tematică vastă, grupată pe următoarele specialităţi: aparate şi procedee în industria chimică, chimizarea combustibililor, tehnologie chimică organică şi poligrafie. Au participat cadre didactice din Institutul politehnic—Bucureşti, Institutul de petrol—Ploieşti şi specialişti de la Institutul „Petrochim"—Ploieşti, IPROCHIM, Institutul de cercetări şi proiectări utilaj chimic şi rafinării, Combinatul siderurgic — Hunedoara, Centrul de cercetări materiale de protecţie — Bucureşti, uzina „Policolor"—Bucureşti, ICEM, ICEMIN, Combinatul siderurgic — Galaţi şi Institutul de cercetări şi proiectări pentru echipament termo-energetic şi uzina „Acumulatorul".
Sesiunea ştiinţifică anuală a Institutului politehnic—Bucureşti, care a avut loc între 10 şi 11 aprilie 1971, a reprezentat o confirmare a legăturii permanente care există între cercetarea ştiinţifică efectuată în cadrul catedrelor universitare şi aplicarea rezultatelor acestor cercetări în proiectare şi în producţie. Schimbul de idei şi informarea privind preocupările ştiinţifice ale cadrelor didactice din Institutul politehnic reprezintă sursa unor noi colaborări cu specialiştii din cercetare, proiectare şi producţie, în scopul măririi randamentului instalaţiilor industriei chimice al proiectării optime — tehnologic şi mecanic — a acestor instalaţii.

Al II-lea Simpozion privind combaterea poluării mediului, Bucureşti, 9 aprilie 1971

În aula Academiei Republicii Socialiste România din Bucureşti, a avut loc, la 9 aprilie 1971, simpozionul cu tema „Combaterea poluării mediului".

Scopul simpozionului a fost acela de a prezenta unele rezultate ale cercetării ştiinţifice în domeniul tehnicii, chimiei, biologiei şi meteorologiei, obţinute în cadrul preocupărilor privind combaterea poluării mediului.

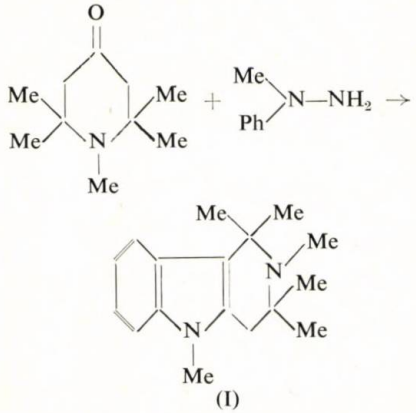
Prof. emerit dr. docent ing. George Bărănescu, membru corespondent al Academiei R. S. România, preşedintele comisiei pentru combaterea poluării mediului, a deschis lucrările simpozionului prezentînd „Unele concluzii desprinse în cursul elaborării atlasului surselor de poluare a mediului în Republica Socialistă România, după care prof. dr. docent Tudor D. Ionescu, membru corespondent al Academiei R. S. România, a vorbit pe larg despre „Tehnologia în cadrul eticei ecologice".
În continuarea lucrărilor simpozionului au fost expuse opinii privind diversele aspecte ale poluării mediului, în cadrul următoarelor comunicări: „Gradientul de temperatură în gazele de ardere ale motorului cu aprindere prin scînteie, cauză a producerii de noxe" (prof. dr. ing. C. A. Vasilescu, ing. N. Stoica), „Aspecte noi ale problemei poluării atmosferice pe platformele industriei chimice de îngrăşăminte complexe" (dr. chim. Gh. Tobă), „Procedeu şi instalaţie pentru reţinerea gazelor diluate, cu conţinut de SO_2" (ing. N. Popovici şi ing. P. Potop), „Efectele biologice ale poluării atmosferei în zonele Copşa Mică şi Năvodari" (dr. Al. Ionescu) şi „Factorii meteorologici determinanţi ai distribuţiei noxelor industriale" (dr. fiz. I. Diaconescu, fiz. I. Moroianu şi mat. I. Elekes).
Datorită importanţei tematicii simpozionului, al caracterului interdisciplinar al acesteia şi al implicaţiilor sociale determinate de poluarea mediului, comunicările au fost audiate de un număr mare de specialişti din diverse domenii de activitate, preocupaţi de problema combaterii poluării mediului.

La simpozion au participat acad. Miron Nicolescu, preşedintele Academiei R. S. România şi prof. dr. docent ing. Radu Voinea, membru corespondent al Academiei R. S. România, secretar general al Academiei R. S. România.

N. Bărbulescu, C. Bornaz şi C. Greff

SINTEZA UNOR 1, 2, 3, 4-TETRAHIDRO-γ-CARBOLINE

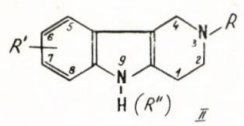
Deşi sinteza Fischer a indolului a fost iniţiată încă din anul 1886, ea a fost aplicată asupra 4-piperidonelor abia în anul 1924, cînd Robinson şi Thornley [1] au condensat 1, 2, 2, 6, 6-pentametil-4-piperidona cu α-metilfenilhidrazină, reacţie prin care au obţinut un derivat γ-carbolinic (I):



(I)

O metodă convenabilă de sinteză a tetrahidro-γ-carbolinelor a fost descrisă de Boekelheide şi Ainsworth [2]. Aceiaşi autori au cercetat şi acţiunea curariformă a acestor substanţe.

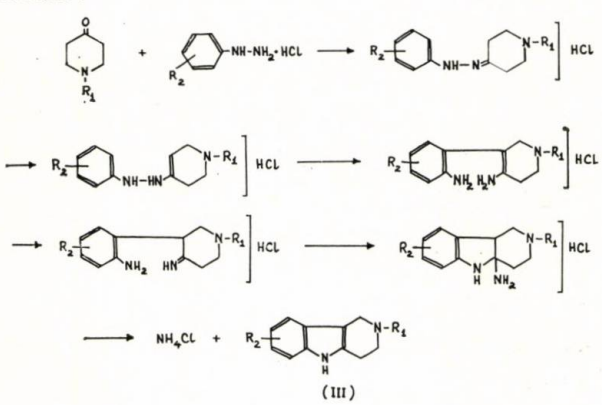
Prin aplicarea reacţiei Fischer asupra 4-piperidonelor au fost obţinute diverse 1, 2, 3, 4-tetrahidro-γ-carboline (II):



substituite la unul sau la ambii atomi de azot, ca şi în nucleul aromatic (în special în poziţia 6). Aceste substanţe prezintă interesante proprietăţi fiziologice, care au fost studiate de diverşi autori [3—8].

În lucrarea de faţă se descriu condensările 1-metil-, 1-etil-, 1-*n*-propil-, 1-*n*-butil şi 1-alil-4-piperidonelor cu fenilhidrazina sau cu *o*-, *m*-, şi *p*-tolilhidrazinele, în soluţie etanolică de acid clorhidric.

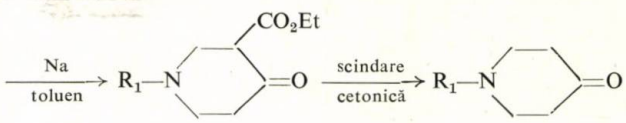
Reacţia se desfăşoară conform următorului mecanism:



(III)

1-Alchil-4-piperidonele au fost sintetizate prin β-adiţia aminelor primare corespunzătoare la acrilatul de etil, urmată de condensarea Dieckmann — Mc Elvain a N,N-*bis* (β-carbetoxietil) — R_1-aminelor [9—11]:

$$R_1—NH_2 + 2CH_2=CH—CO_2Et \rightarrow R_1—N(CH_2CH_2CO_2Et)_2 \rightarrow$$



În tabela 1 sînt indicate tetrahidro-γ-carbolinele sintetizate, randamentele cu care au fost obţinute, temperatura de topire şi analizele de azot ale acestora.

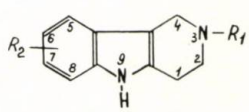


Tabela 1

Nr. crt.	R_1	R_2	% rd.	p. t., °C	Azot, % găsit	Azot, % calculat
1	Me*	—	81,1	171	—	—
2	Me	6-Me	66,5	144—5	14,12	14,00
3	Me	7-Me	71,5	151—2	14,35	14,00
4	Me	8-Me	68,8	132,5	14,15	14,00
5	Et**	—	58,1	127	—	—
6	Et	6-Me	54,3	153	13,46	13,08
7	*n*-Pr	—	87,8	108,5	13,22	13,08
8	*n*-Bu	—	88,6	113,5	12,56	12,28
9	alil	—	86,8	133	13,18	13,20

* Compus sintetizat de Boekelheide şi Ainsworth [2].
** Compus sintetizat de Rosnati şi Palazzo [5].

Spectrele I.R. ale 3-meil-1,2,3,4-tetrahidro-γ--carbolinei (fig. 1) şi 3-alil-1,2,3,4-tetrahidro-γ--carbolinei (fig. 2) prezintă benzile de absorbţie foarte intense ale inelului benzenic *o*-disubstituit de la 750 cm^{-1} (3-metil) şi de la 752 cm^{-1} (3-alil). Gruparea aminică terţiară este reprezentată prin vibraţiile de valenţă de la 1 337 cm^{-1} (3-metil) şi 1 333 cm^{-1} (3-alil). Gruparea aminică secundară se manifestă prin benzile caracteristice vibraţiei de valenţă ν_{N-H} de la 3 475 şi, respectiv, 3 470 cm^{-1}, precum şi prin banda caracteristică vibraţiei de valenţă $C_{aril}—N$ de la 1 242 cm^{-1} pentru ambele substanţe. Dubla legătură dintre cele două cicluri (pirolic şi piperidinic) provoacă apariţia benzii de absorbţie de la 1 630—1 cm^{-1}. În cazul derivatului 3-alil substituit apare şi o a doua bandă de absorbţie în această regiune, la 1 648 cm^{-1}, atribuită legăturii C = C din gruparea alil. La derivatul 3-metil substituit apare şi banda de absorbţie, datorită vibraţiei de valenţă ν_{N-Me} de la 2 796—2 802 cm^{-1}.

Reacţia dintre *m*-tolilhidrazină şi 1-metil-4-piperidonă se poate desfăşura, teoretic, în două moduri,

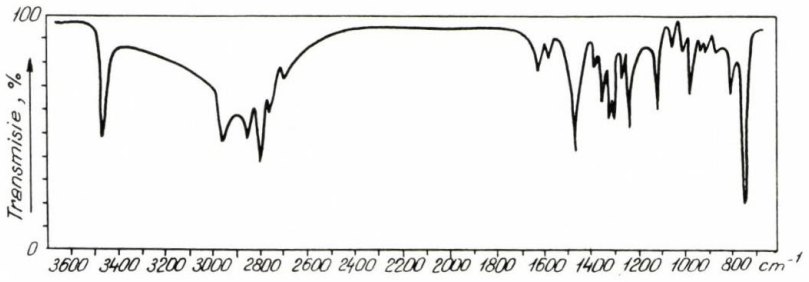


Fig. 1. Spectrul I.R. al 3-metil-1, 2, 3, 4-tetrahidro-γ-carbolinei.

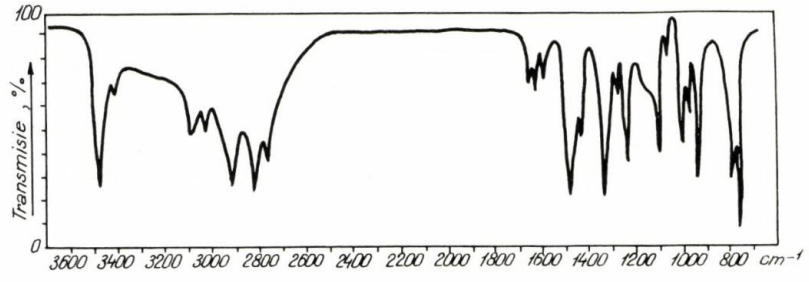
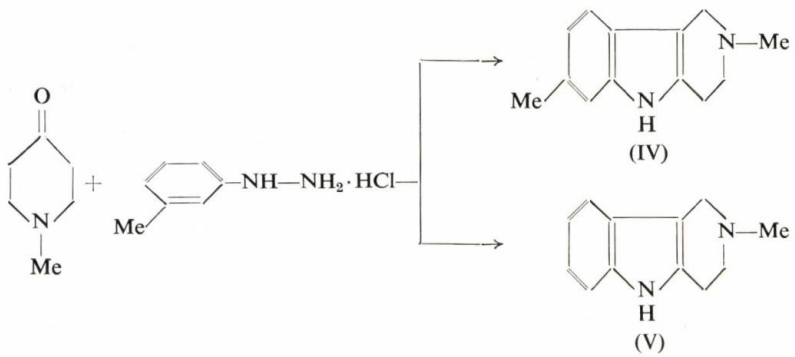
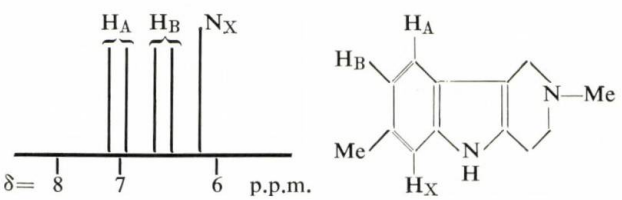


Fig. 2. Spectrul I.R. al 3-alil-1, 2, 3, 4-tetrahidro-γ-carboline.

pentru a se forma 3,7-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro-γ-carbolina (IV) sau, respectiv, 3,5-dimetil-1,2,3, 4-tetrahidro-γ-carbolina (V):



Pentru a alege, dintre aceste două structuri, pe cea adevărată, s-a apelat la spectroscopia de rezonanţă magnetică nucleară. Porţiunea de spectru specifică protonilor aromatici poate fi schematizată astfel:



În concluzie, se poate afirma că produsul reacţiei dintre *m*-tolilhidrazină şi l-metil-4-piperidonă este 3,7-dimetil-1,2,3,4--tetrahidro-γ-carbolina (IV).

Partea experimentală

1-Alchil-4-piperidonele au fost sintetizate prin metodele clasice, descrise în unele lucrări anterioare [9—11].

Spectrele I.R. au fost efectuate la un spectrofotometru de tip UR 20.

Spectrele R.M.N. au fost efectuate la un spectrofotometru JEOL JNM 60-C.

Sinteza 3-alchil-1,2,3,4-tetrahidro-γ-carbolinelor

Într-un balon de 250 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, se introduc 0,05 moli 1-alchil-4-piperidonă, 0,05 moli clorhidrat de fenilhidrazină sau de tolilhidrazină şi 130 ml soluţie etanolică 8—10% de acid clorhidric.

Amestecul se refluxează timp de 3 ore. Se îndepărtează, prin distilare, majoritatea etanolului şi reziduul se dizolvă în 30—40 ml apă.

Se alcalinizează cu o soluţie concentrată de carbonat de sodiu sau de potasiu. Precipită tetrahidro-γ-carbolinele corespunzătoare, care se pot recristaliza din etanol 50%.

În tabela 1 au fost indicate carbolinele obţinute, punctele lor de topire, randamentele şi analizele de azot.

Bibliografie

1. Robinson, R. şi Thornley, S. În: J. Chem. Soc., **125**, 1924, p. 2 169.
2. Boekelheide, V. şi Ainsworth, C. În: J. Am. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 2 132.
3. Cook, A. H. şi Reed, K. J. În: J. Chem. Soc., **1945**, p. 399.
4. Hörlein, U. În: Chem. Ber., **87**, 1954, p. 463.
5. Rosnati, V. şi Palazzo, G. În: Gazz. Chim. Ital., **84**, 1954, p. 644.
6. Kucerova, N. F. şi Kocetkov, N. K. În: Zhur. obshchei Khim., **26**, 1956, p. 3 149.
7. Sunagawa, G. şi Sato, Y. În: Yakugaku Zasshi, **82**, 1962, p.408; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 6 773 d.
8. Hahn, W. E., Bartnik, R. şi Zawadska, H. În: Lotz. Tow. Nauk Wydz. III, Acta Chim., **11**, 1966, p. 83; Chem. Abstr., **66**, 1967, p. 75 925 b.
9. Bărbulescu, N. şi Greff, C. În: Rev. Chim. (Bucureşti), **17**, 1966, p. 202.
10. Bărbulescu, N., Greff, C. şi Bălăiţă, C. În: Rev. Chim. (Bucureşti), **20**, 1969, p. 193.
11. Bărbulescu, N. şi Greff, C. În: Rev. Chim. (Bucureşti), **21**, 1970, p. 75.

C. Andrei, V. Blidaru şi V. Părăuşanu

OBŢINEREA ACIDULUI TEREFTALIC PRIN IZOMERIZAREA ACIZILOR ORTO- ŞI IZOFTALICI

În decursul ultimului deceniu s-a produs o creştere rapidă pe plan mondial a producţiei de polimeri sintetici pentru fibre şi, mai ales, a poliamidelor, poliesterilor şi poliacrilaţilor, care constituiau în anul 1965 baza pentru mai mult de 90% din producţia mondială globală de fibre sintetice.

După statistici mai recente, în prezent necesarul de fibre poliesterice a crescut, în comparaţie cu anul 1965, cu 200%.

În domeniul fibrelor poliesterice, semifabricatul-„cheie" pentru toţi polimerii, indiferent de denumirile comerciale ale fibrelor, este, practic, acidul tereftalic, folosit în majoritatea cazurilor sub formă de ester dimetilic, uşor de purificat, aşa-numitul D.M.T.

Perfecţionarea proceselor de producere şi de purificare a acidului tereftalic a permis obţinerea unui produs de puritate foarte înaltă, astfel că nu mai este necesară transformarea lui în dimetiltereftalat.

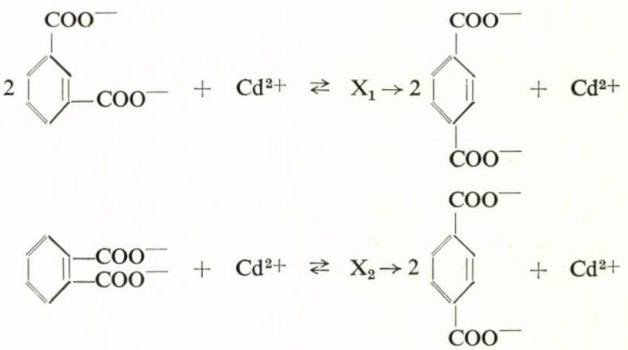
S-a constatat că utilizarea acidului tereftalic cu o puritate de 99,9% în locul dimetiltereftalatului duce la ieftinirea producţiei polietilentereftalatului, deoarece în aceste condiţii randamentul în polimer este cu 15% mai mare [1].

Acidul tereftalic obţinut prin disproporţionarea benzoatului de potasiu sau prin izomerizarea sărurilor de potasiu ale acizilor orto- şi izoftalici, are avantajul că este lipsit de produsele oxidării incomplete a *p*-xilenului, acidul *p*-aldehidobenzoic, acidul *p*-toluic, care sînt cel mai dificil de eliminat, ceea ce permite să se obţină destul de uşor produsul „fiber grade", util pentru poliesterificarea directă [2].

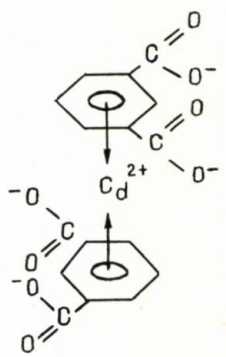
Există mai multe procedee de obţinere a acidului tereftalic, în funcţie de principalele materii prime utilizate [3]. Unul dintre aceste procedee constă în izomerizarea acizilor orto- şi izoftalici. Primele lucrări despre izomerizarea acestor acizi au apărut în anul 1952 şi aparţin lui B. Raeche, care a elaborat metoda de obţinere a acidului tereftalic prin încălzirea sării de potasiu a acidului ortoftalic la 340°C.

Cercetările au fost continuate de acest autor în cadrul firmei Henkel şi au constituit obiectul unui număr însemnat de brevete [5—22].

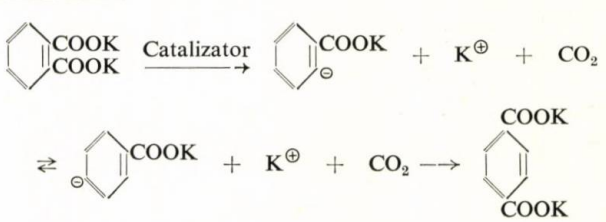
Lucrările de cercetare publicate, care se referă la izomerizarea acestor acizi şi a amestecului lor sub formă de săruri de potasiu, şi, în special, cele referitoare la condiţiile şi parametrii optimi de desfăşurare a acestei reacţii sînt destul de restrînse. Mecanismul acestei reacţii a fost cercetat de numeroşi autori [22, 23] şi s-au propus două mecanisme diferite de reacţie. Unul dintre ele este un mecanism bimolecular, propus de Ogata şi colaboratorii [24, 25].



unde X_1 şi X_2 sînt complecşi de tip „sandviş" propuşi ca intermediari:



Mecanismul de carboxilare-decarboxilare propus de Sorm, Ratusky [27] şi de Terashi şi colaboratorii [29], presupune un intermediar de tipul anion-fenil:

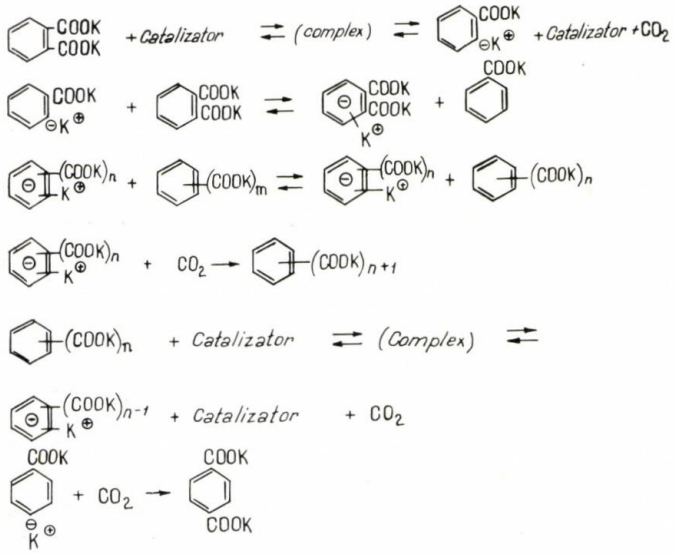


Cercetările lui Furuyama [33] asupra deuteroftalatului de potasiu, deuterbenzoatului, benzoat-1-C^{14} şi benzoat-7-C^{14} au stabilit că atomii de hidrogen ai ftalatului şi benzoatului de potasiu sînt transferaţi

intermolecular în timpul conversiei între diferiții benzencarboxilați. Transferul intermolecular al atomilor de hidrogen are loc independent de temperatura de reacție, de felul catalizatorului și a carboxilatului de potasiu.

Multe grupe carboxil ale benzoatului de potasiu sînt înlocuite prin CO_2 din gazul de protecție și prin CO_2 din carbonatul de potasiu.

Aceste observații au fost făcute pe baza produselor de reacție identificate și după aceste indicii autorul a propus un mecanism de reacție plauzibil:



Intermediarul activ de tipul anion-fenil este similar cu cel propus de S r o m și R a t u s k y [27].

Forma complex nu poate fi determinată în amănunțime totuși forma de tip „sandviș" propusă de O g a t a [23—25] pare a fi improbabilă, deoarece cationii de Cd și Zn sînt capabili de a fi coordonați.

În această lucrare se expun unele rezultate experimentale referitoare la influența principalilor factori asupra randamentului în acid tereftalic în procesul de izomerizare a sărurilor de potasiu, a acizilor orto-și izoftalici.

Partea experimentală. Materiale

Materiile prime utilizate au fost anhidrida ftalică C.P.—Ploiești, cu puritatea de 99,9% și acidul izoftalic pur „Fluka A. G.". Anhidrida ftalică și acidul izoftalic au fost transformate în săruri de potasiu neutre cu hidroxid de potasiu pur în raport molar 1 : 1. Soluțiile apoase s-au evaporat la sec, iar după aceea s-au uscat la 110°C, pînă la greutatea constantă.

Drept catalizatori s-au folosit săruri de cadmiu și zinc pure, iar gazul de protecție utilizat, azot, bioxid de carbon, a fost uscat în prealabil.

Pentru purificarea acidului tereftalic s-a folosit alcool metilic fabricat de „Reactivul—București".

Instalația. Izomerizarea sărurilor de potasiu ale acizilor orto- și izoftalici s-a efectuat într-un reactor integral [3].

Modul de lucru. Amestecul de reacție compus din ortoftalatul de potasiu sau izoftalatul de potasiu, 8—30 grade, și catalizatorul format din săruri de cadmiu sau de zinc, după o omogenizare perfectă, se introduce în fiola de reacție. După antrenarea aerului cu CO_2 se încălzește reactorul pînă la temperatura de reacție și se menține la această temperatură și presiune constantă un timp stabilit. Produsul de reacție obținut, care conține tereftalat de potasiu, benzoat de potasiu, ortoftalat de potasiu și izoftalat de potasiu, în amestec cu catalizatorul și cu produse de descompunere, se solvă în apă la 70—80°C și se filtrează, separîndu-se catalizatorul și produsele de descompunere insolubile în apă.

Soluția apoasă, care conține sărurile de potasiu ale acizilor amintiți, se decolorează cu cărbune activ și se filtrează. Din ea se precipită acizii tereftalic, ortoftalic, izoftalic și benzoic cu acid sulfuric sau clorhidric, soluție de 20%. Produsul obținut se filtrează și se usucă la 80—90°C, pînă la greutate constantă.

Pentru îndepărtarea impurităților conținute în acidul tereftalic brut, acid benzoic, *o*-ftalic, *i*-ftalic, se face extracția acestora cu alcool metilic, la cald, sub agitare, la presiune normală, timp de 4—6 ore, după care se filtrează și se usucă la 80—90°C pînă la greutatea constantă. Dacă este necesar, operația de extracție se repetă de două sau de trei ori.

Analiza produsului de reacție înainte și după purificare s-a făcut printr-o metodă spectrofotometrică în U.V. [35], utilizînd ca solvent tetrahidrofuranul spectral pur. S-au luat în considerație următoarele benzi caracteristice: 272 nm pentru acidul benzoic, 275 nm pentru acidul *o*-ftalic, 284,5 nm pentru acidul tereftalic și 286,5 nm pentru acidul *i*-ftalic.

Rezultate și discuții. În experiențele efectuate, s-a urmărit influența catalizatorului, a gazului de protecție și a parametrilor de reacție asupra randamentului de izomerizare a acizilor orto- și izoftalici în acid tereftalic.

Influența catalizatorului. În lucrările efectuate în laborator drept catalizatori s-au utilizat combinații ale cadmiului și zincului. Din datele prezentate în tabela 1 se evidențiază influența naturii catalizatorului asupra randamentului în acid tereftalic. Se constată faptul că dintre sărurile de cadmiu iodura este mai activă decît clorura și sulfatul, iar dintre cele de zinc sulfatul este cel mai activ.

Tabela 1

INFLUENȚA CATALIZATORULUI ASUPRA RANDAMENTULUI ÎN ACID TEREFTALIC*

Nr. crt.	*o*-Ftalat de potasiu, g	Catalizator		Acid tereftalic 100%, g	Randament
		tipul	ioni de Cd sau Zn față de *o*-ftalat, %		
1	8,00	CdI_2	4,1	4,23	77,0
2	8,00	$CdCl_2$	4,1	4,01	73,0
3	8,00	$CdCO_3$	4,1	3,84	70,0
4	8,00	ZnO	4,1	3,13	57,0
5	8,00	$ZnCl_2$	4,1	3,18	57,9
6	8,00	$ZnSO_4$	4,1	3.50	61,0

*Condiții de reacție: temperatură 430°C; presiune 10 ata CO_2; timp de reacție 90 min.

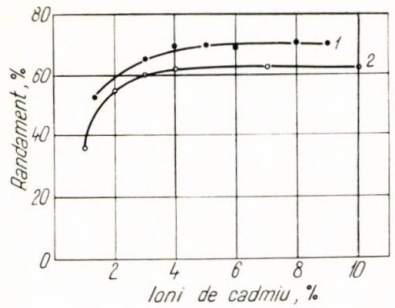


Fig. 1. Variația randamentului în funcție de concentrația catalizatorului (temperatura 440°C; presiunea 10 atm; catalizator $CdCO_3$):

1 — izomerizarea ortoftalatului de potasiu; *2* — izomerizarea izoftalatului de potasiu.

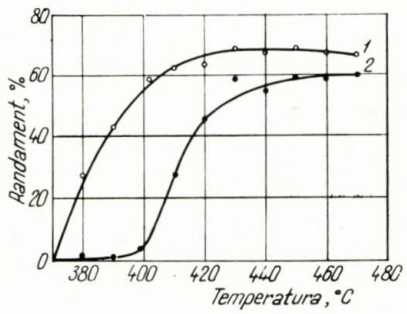


Fig. 2. Variația randamentului în funcție de temperatură (timp = 90 min; presiune = 10 atm; catalizator = $CdCO_3$):

1 — izomerizarea ortoftalatului de potasiu; *2* — izomerizarea izoftalatului de potasiu.

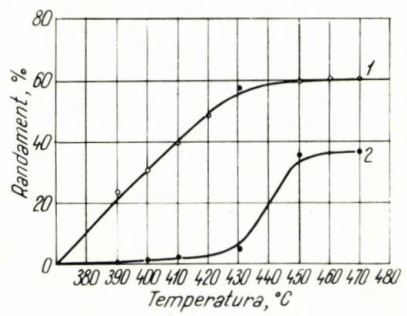


Fig. 3. Variația randamentului în funcție de temperatură (timp = 90 min; presiune = 10 atm; catalizator = ZnO):

1 — izomerizarea ortoftalatului de potasiu; *2* — izomerizarea izoftalatului de potasiu.

Din datele prezentate în figura 1 se observă că concentrația catalizatorului cu peste 3% ioni de cadmiu în raport cu *o*-ftalatul și *i*-ftalatul nu influențează randamentul în acid tereftalic. Sub această concentrație însă, randamentul descrește sensibil și mai evident în procesul de izomerizare a izoftalatului de potasiu.

Influența gazului de protecție. O deosebită importanță în desfășurarea procesului de izomerizare o prezintă mediul în care se produce această reacție.

În tabela 2 se dau rezultatele obținute în mediu de azot, comparativ cu cele obținute în mediu de bioxid de carbon.

Dacă se folosește azotul ca gaz de protecție, randamentul în acid tereftalic scade comparativ cu valorile obținute pentru probele efectuate în aceleași condiții, în prezența bioxidului de carbon.

Influența temperaturii. S-a studiat influența temperaturii asupra randamentului reacției de izomerizare a *o*-ftalatului și *i*-ftalatului de potasiu între limitele 380 și 480°C.

Din datele reprezentate în figurile 2 și 3 se observă că randamentul în acid tereftalic al reacției de izomerizare a *o*-ftalatului de potasiu este superior celui obținut prin izomerizarea *i*-ftalatului de potasiu, izomerizare efectuată în aceleași condiții de reacție. Deși randamentul de izomerizare a *o*-ftalatului de potasiu la temperaturi mai mici este mai mare decît al *i*-ftalatului de potasiu, există un domeniu comun de temperaturi (425—440°C) unde se situează randamentul maxim al celor două reacții. Acest domeniu este foarte important din punct de vedere industrial, deoarece reprezintă intervalul optim de temperatură pentru izomerizarea amestecului celor două săruri (fig. 2 și 3).

În cazul folosirii ZnO drept catalizator (fig. 3), domeniul optim de temperaturi pentru izomerizarea acestor săruri se deplasează spre temperaturi mai mari, 450—470°C, dar randamentele sînt mult mai mici comparativ cu probele efectuate în prezența $CdCO_3$ folosit drept catalizator. Scăderea sensibilă a randamentului în acid tereftalic, la o temperatură de peste 440°C, în cazul utilizării $CdCO_3$ drept catalizator și la peste 460°C, în cazul folosirii ZnO drept catalizator, se datorește degradărilor termice și carbonizărilor care apar într-o măsură apreciabilă la aceste temperaturi.

Influența presiunii. Așa cum se vede din figura 4, randamentul reacției de izomerizare este mai mare

Tabela 2

INFLUENȚA GAZULUI DE PROTECȚIE ASUPRA RANDAMENTULUI ÎN ACID TEREFTALIC **

Nr. crt.	Produsul izomerizat		Catalizator		Gaz de protecție		Acid tereftalic 100%, g	Randament, %
	denumire	cantitate, g	denumire	cantitate, g	denumire	presiune, atm		
1	Ortoftalat de potasiu	8,00	$CdCO_3$	0,3219	CO_2	10	3,71	68,7
2	Ortoftalat de potasiu	8,00	$CdCO_3$	0,3220	N_2	10	2,69	49,1
3	Izoftalat de potasiu	8,00	$CdCO_3$	0,3230	CO_2	10	3,61	58,5
4	Izoftalat de potasiu	8,00	$CdCO_3$	0,3210	N_2	10	1,62	29,5

** Condiții, temperatura, 410°C, timp de reacție: 90 min.

la presiuni joase cuprinse între 3 și 12 atm. Creșterea presiunii peste 12 atm nu influențează sensibil randamentul în acid tereftalic.

Influența timpului de reacție. În reacția de izomerizare a *o*-ftalatului de potasiu sau *i*-ftalatului de potasiu intervalul de timp în care s-au produs reacțiile a fost cuprins între 30 și 180 min. În figura 5 se prezintă variația randamentului în acid tereftalic din reacția de izomerizare a *o*- și a *i*- ftalatului de potasiu, în raport cu timpul de reacție.

Din datele obținute se observă că, în aceleași condiții de reacție, în procesul de izomerizare a *o*-ftalatului de potasiu randamentul maxim în acid tereftalic se obține după 90 min în timp ce la izomerizarea *i*-ftalatului de potasiu randamentul maxim apare după o perioadă de timp de 120 min. Această diferență putea fi prevăzută și din datele prezentate anterior.

Influența agitării. Agitarea în reacția de izomerizare a sărurilor de potasiu ale acizilor *o*- și *i*-ftalici are o influență apreciabilă. Încercările efectuate în laborator pe un reactor rotativ cu bile, în comparație cu experimentările efectuate în reactorul integral, au arătat că randamentul în acid tereftalic crește cu 8—10% în cazul folosirii unei agitări cu bile.

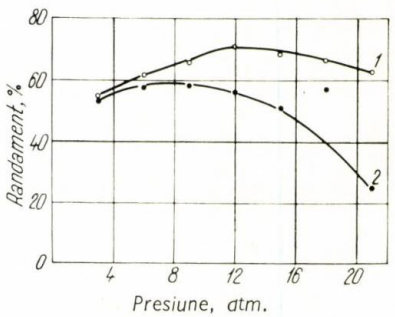


Fig. 4. Variația randamentului în funcție de presiune (timp = 90 min; temperatura = 430°C; catalizator = $CdCO_3$):

1 — izomerizarea ortoftalatului de potasiu; *2* — izomerizarea izoftalatului de potasiu.

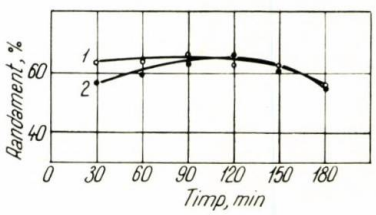


Fig. 5. Variația randamentului în funcție de timp (temperatura = 440°C; presiunea = 10 atm; catalizator = CdCO):

1 — izomerizarea ortoftalatului de potasiu; *2* — izomerizarea izoftalatului de potasiu.

Concluzii

Din datele experimentale prezentate rezultă că pentru izomerizarea *o*- și *i*-ftalatului de potasiu, condițiile optime sînt următoarele: catalizatorul care dă randamente maxime este iodura de cadmiu, gazul de protecție folosit cu rezultatele cele mai bune este CO_2, domeniul de temperaturi este cuprins între 425 și 440°C, presiunea cea mai convenabilă de lucru este cuprinsă între 3 și 12 atm, timpul de reacție cuprins între 90 și 120 min, iar agitarea se impune ca o condiție necesară.

Aceste rezultate prezintă importanță practică, întrucît deschid perspectiva chimizării xilenilor la acid tereftalic evitîndu-se faza de separare a acestora, care necesită instalații de frig înaintat și o tehnică de lucru care ridică prețul de cost al acidului tereftalic obținut prin oxidarea *p*-xilenului de înaltă puritate.

Bibliografie

1. * * * Buletin de referate „Petrochimie" nr. 2, 1967, p. 65—69.
2. Fraczek, K. și Polaczek, J. În: Przemysk Chemiczny, **46**, nr. 2, 1967, p. 56—61.
3. Andrei, C., Părăușanu, V. și Vulpe, Tr. În: Rev. Chimie, 20, 1969, p. 713—716.
4. * * * Brevet R.F.G. 958920, 1952.
5. * * * Brevet R.F.G. 951566, 1953.
6. * * * Brevet R.F.G. 949738, 1953.
7. * * * Brevet R.F.G. 954058, 1953.
8. * * * Brevet R.F.G. 954057, 1953.
9. * * * Brevet R.F.G. 958196, 1954.
10. * * * Brevet R.F.G. 945627, 1954.
11. * * * Brevet R.F.G. 965399, 1954.
12. * * * Brevet R.F.G. 966355, 1955.
13. * * * Brevet R.F.G. 1026300, 1956.
14. * * * Brevet R.F.G. 1018047, 1956.
15. * * * Brevet R.F.G. 1024503, 1956.
16. * * * Brevet R.F.G. 1015785, 1957.
17. * * * Brevet R.F.G. 1036841, 1957.
18. * * * Brevet R.F.G. 1042568, 1957.
19. * * * Brevet R.F.G. 1043317, 1957.
20. * * * Brevet R.F.G. 1032247, 1957.
21. * * * Brevet R.F.G. 1040530, 1958.
22. Henkel și colab., Brevet R.F.G., 936036, 1955. Räche, B. În: Angew, Chem., **70**, 1958, p. 1.
23. Ogata, Y., Tsuchida, M. și Muramoto, A. În: J. Am. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 6005.
24. Ogata, Y. și Sakamoto, K. În: Chem. Ind., 1964, p. 749.
25. Ogata, Y. și Nakajima, K. În: Tetrahedron, **21**, 1965, p. 2393.
26. Ogata, Y. În: Tezele de disertație.
27. Srom, F. și Ratusky, J. În: Chem. Ind. 1958, p. 294.
28. Riedel, O. și Kienitz, H. În: Angew. Chem. **72**, 1960, p. 738.
29. Teraski, M. ,Hasegawa, T., Kihuchi, S. și Kasahara, T. În: J. Soc. Org. Syn. Chem. Japan, **20**, 1962, p. 40.
30. Hirose, I. Al 16-lea miting anual al Societății de chimie din Japonia, Tokyo, 1963.
31. Arai, K., Yamahara, T. și Miyazaki, M. Al 18-lea Miting anual al Societății Chimice din Japonia, Osaka, 1965.
32. Chiba, K. În: Kogyo Kagaku Zasshi, (J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.), **69**, 1966, p. 1289 și 1294.
33. Furuyama, S. În: Sci. Papers. Coll. Gen. Education (University of Tokyo), **16**, 1966, p. 203.
34. Martel, A. E. și Calvin, M. În: Chemistry of the Metal Chelate Compounds, Prentice — Hall, Inc., Englewood Cliffs. N. J. 1952, Chapter 7.4.
35. Hogea, I., Andrei, C. și Părăușanu, V. Lucrare prezentată la Conferința națională de chimie fizică generală și aplicată, 2—5 septembrie 1968, București.

✦ ✦ ✦

Silvia Daneş şi F. Daneş

EXTRAGEREA ACIZILOR MINERALI CU ANIONIŢI LICHIZI

Sorbţia acizilor prezintă interes tehnologic sau analitic sub aspectul purificării fazei în care se găsesc iniţial acizii sau al separării acestor acizi de sărurile lor (dezacidifierea apei după tratarea cu cationiţi în ciclul H, purificarea solvenţilor, tratarea apelor reziduale). Primul obiectiv poate fi realizat prin utilizarea unor agenţi de extracţie neutri sau a anioniţilor solizi. Realizarea concomitentă a ambelor obiective este, însă, posibilă doar dacă se folosesc ca extragenţi* anioniţii lichizi. Aceştia se definesc ca baze Lewis, solide sau lichide, dizolvate într-un solvent imiscibil cu faza apoasă [1]. Chiar pentru purificarea fazei apoase, extragenţii neutri şi anioniţii solizi prezintă anumite inconveniente din punctul de vedere al recuperării acidului extras; în cazul extragenţilor neutri, faza organică va conţine şi sărurile acizilor respectivi, iar recuperarea anionilor extraşi de anioniţi solizi duce la o soluţie de acid impurificat cu săruri (dacă reextracţia se face, de exemplu, cu hidroxid de sodiu) sau cu alt acid utilizat la recuperare (dacă reextracţia ionului clor din anionitul solid s-ar face cu acid sulfuric) [2].

Din aceste motive, îndepărtarea acizilor din soluţii apoase cu ajutorul anioniţilor lichizi definiţi pare promiţătoare. În acest sens a fost studiată reţinerea cu diferiţi anioniţi lichizi a acizilor clorhidric, azotic şi sulfuric, urmărindu-se influenţa naturii anionitului şi a solventului utilizat, a concentraţiei anionitului în faza organică şi a concentraţiei acidului în faza apoasă asupra caracteristicilor fizice ale procesului de extracţie şi a gradului de extracţie.

1. Anioniţii lichizi întrebuinţaţi

În afara condiţiilor de accesibilitate, extragenţii anionitici utilizaţi trebuie să fie insolubili în apă şi solubili în solvenţi organici, să aibă o bazicitate destul de pronunţată şi să fie suficient de stabili din punct de vedere chimic încît să poată fi reciclaţi după reextracţia acidului.

Baze Lewis uşor accesibile sînt compuşii organici substituiţi ai amoniacului — aminele primare, secundare şi terţiare, iminele şi bazele cuaternare de amoniu. Utilizarea iminelor este, însă, dezavantajoasă, din cauza stabilităţii lor reduse, iar a bazelor cuaternare de amoniu — din cauza raportului defavorabil între solubilitatea în apă şi solubilitatea în solvenţi organic (la o solubilitate dată în solvent organic, solubilitatea lor în apă este mult mai mare decît a celorlalte clase menţionate).

Dintre cele trei grupe de amine se consideră drept cea mai avantajoasă clasa aminelor secundare, datorită bazicităţii maxime a acestora în raport cu aminele primare şi terţiare (lucru valabil pentru seria alifatică; aminele aromatice sînt mai puţin bazice decît cele alifatice în afara dificultăţilor de aplicare tehnologică, legate de preţul de cost). Experienţa arată că factorul bazicitate este cel mai important la extracţia acizilor cu amine (pe lîngă factorii care condiţionează emulsionarea, la care se va reveni), deoarece numai aminele suficient de bazice pot asigura o extracţie bună a acizilor la concentraţii mici ale acestora în faza apoasă. De aceea, aminele primare sau terţiare, care pot interesa din punct de vedere a separărilor între metale capabile de a forma complecşi anionici [3, 4, 5], nu sînt convenabile în practică la extragerea acizilor. Datele din literatură — suficient de restrînse — privitoare la extracţia acizilor cu anioniţi lichizi se axează totuşi doar pe utilizarea aminelor terţiare [6, 7, 8, 9] şi în mai mică măsură a celor primare [10, 11], aminele secundare fiind trecute cu vederea. Randamentele mici de extracţie obţinute în cazul acestor studii — caracterizate prin constante de extracţie mult mai mici decît cele determinate de autori pentru aminele secundare — duc la axarea lucrărilor citate pe alte aspecte decît cele tehnologice.

Pe măsura creşterii greutăţii moleculare a aminei scad atît solubilitatea ei în apă, cît şi cea în solvenţi organici, ceea ce exclude utilizarea aminelor cu greutate moleculară M <200 (prea solubile în apă), precum şi a aminelor cu M $>$ 600 (prea puţin solubile în solvenţi organici) [12]. De aceea ca extragenţi anionici lichizi au fost utilizate produsele comerciale Amberlite LA1 şi LA2 — amine secundare cu M = 350—450. Deoarece raportul solubilităţilor în faza organică şi în cea apoasă poate fi încă îmbunătăţit prin utilizarea unor amine cu catene ramificate [13], cele mai multe determinări au fost făcute cu Amberlite LA1, al cărui component principal este o lauriltrialchilmetilamină, pentru care pierderile de amină prin solubilizare în faza apoasă sînt mai reduse decît pentru Amberlite LA2. Ultimul produs, compus, în special, din dilaurilamină, poate fi totuşi avantajos în cazuri particulare, deoarece caracteristicile sale de extracţie sînt superioare celor ale aminei Amberlite LA1, după cum va reieşi din datele prezentate.

Paralel s-a studiat un anionit lichid uşor accesibil, compus dintr-un amestec solid de amine primare cu catene neramificate avînd 14÷16 atomi de carbon.

* Prin extragenţi se înţeleg substanţe capabile de a produce separarea componenţilor A şi B ai unei soluţii, prin distribuirea diferită a acéstor componenţi între soluţia în care se găseau iniţial (de obicei soluţie apoasă) şi faza lichidă (de obicei organică) a extragentului. Extragentul poate fi utilizat pur sau diluat într-un solvent insolubil cu apa.

În tabela 1 se prezintă caracteristicile de dizolvare în diferiți solvenți, determinate de autori pentru cei trei anioniți lichizi. Se observă că, pe lîngă dezavantajul menționat al bazicității reduse, amestecul de amine primare utilizat mai prezintă și dezavantajul unei solubilități mai mici în faza organică, pe cînd solubilitatea produșilor Amberlite poate fi considerată satisfăcătoare, obținîndu-se soluții destul de concentrate, dizolvarea decurgînd relativ repede și ducînd la soluții stabile.

Tabela 1

DIZOLVAREA ANIONIȚILOR LICHIZI ÎN SOLVENȚI ORGANICI, LA 25°C

Notații:

— coloana « An » (anionit lichid): AAPS = amestec (solid, consistența parafinei) de amine primare superioare $C_{14} \div C_{16}$ cu catenă liniară. LA 1, LA 2 = Amberlite LA 1, respectiv LA 2 (lichide);

— coloana « Sol » (solvent organic): ED = eter dietilic; EP = eter de petrol; NH = *n*-heptan. În rest — simboluri chimice;

— coloana « Ag » (agitare): MA = scuturare manuală; ME = = agitare cu agitator mecanic rotativ;

— coloana « C_0' » (concentrația soluției de anionit, g/l soluție): valori numerice;

— coloana « W.D. » (viteza de dizolvare): 1 — mică; 2 — medie; 3 — mare;

— coloana « Asp » = aspectul soluției, după 10 min. agitare și 30 min. repaos, în strat de grosime 7 cm: 3 clar; 2 — slab opalescent; 1 — puternic opalescent.

Nr.	An	Sol	Ag	C_0'	W.D.	Asp.
1	AAPS	CCl_4	MA	12	3	3
2	AAPS	ED	MA	12	3	3
3	AAPS	C_6H_6	MA	12	2	3
4	AAPS	C_6H_6	ME	12	3	3
5	AAPS	C_6H_6	ME	30	2	2
6	AAPS	EP	ME	12	1	1
7	AAPS	NH	ME	12	2	1
8	LA 1	CCl_4	ME	30	3	2
9	LA 1	ED	ME	30	2	2
10	LA 1	C_6H_6	MA	30	3	3
11	LA 1	C_6H_6	MA	65	2	3
12	LA 1	EP	MA	65	1	3
13	LA 1	NH	MA	65	2	3
14	LA 2	CCl_4	ME	30	3	2
15	LA 2	ED	ME	30	2	2
16	LA 2	C_6H_6	MA	65	2	3
17	LA 2	EP	MA	65	1	3
18	LA 2	NH	MA	65	2	3

Capacitățile maxime de reținere (q_0', mmol acid/g anionit) determinate de autori, sînt 2,37 pentru Amberlite LA1, respectiv 2,83 pentru Amberlite LA2. Capacitatea anionitului Amberlite LA2 corespunde unei valori de 1000/2,37 = 422 g/mol pentru greutatea moleculară, respectiv unei formule brute $NC_{29}H_{61}$ astfel încît grupa trialkilmetil din acest anionit conține, în medie, 17 atomi de carbon, formula sa structurală putînd fi $C_{12}H_{25}$—NH—C $(C_5H_{11})_2$ — C_6H_{13}. Capacitatea anionitului Amberlite LA2 corespunde unei valori de 1000/2,83 = 353 g/mol, în bună concordanță cu greutate moleculară teoretică a dilaurilaminei.

Pentru anioniții utilizați, în domeniul de concentrații ale fazei apoase studiat de autori, nu s-a putut constata existența sorbției superstoechiometrice a acizilor (reținerea acizilor în cantitate superioară capacității aminei), fenomen ce fusese pus în evidență la reținerea cu soluții de trilaurilamină în *o*-xilen a acizilor clorhidric [14], azotic, bromhidric și sulfuric [15]. Pentru acid sulfuric, valorile maxime ale reținerii (q, mmol acid/g amină) obținute experimental depășesc cu puțin jumătate din valoarea capacității de reținere a anionitului Amberlite LA1, ceea ce indică existența în faza organică a unor săruri ale aminei, în care raportul molar amină: acid sulfuric este de 2:1, și — probabil — a unor săruri cu raportul molar amină: acid sulfuric de 1:1. Ambele rapoarte molare indicate au fost găsite la extracția acidului sulfuric cu trioctilamină în benzen [16], pe cînd la extracția acestui acid cu metil-di-*n*-octilamină, di-*n*-decilamină, trilaurilamină și 1-(3-etilpentil)-4-etil-octilamină [17] în benzen sau în nonan + tridecanol nu s-a găsit decît forma salină, cu raport molar amină: acid sulfuric de 2:1.

În consecință, extracția acizilor monovalenți (HCl, HN_3) în sistemele studiate de autori se poate reprezenta prin ecuația:

$$A_{aq} + \frac{1}{n}(B_n)_{org} \rightleftarrows \frac{1}{m}(A_m B_m)_{org} \qquad (1)$$

unde:

A reprezintă acidul (de fapt un anion și un ion hidroxoniu);

B — o moleculă de amină;

n — gradul de polimerizare al aminei;

m — gradul de polimerizare al sării aminei.

În cazul acidului sulfuric trebuie să se țină cont de existența concomitentă a două echilibre:

$$A_{aq} + \frac{2}{n}(B_n)_{org} \rightleftharpoons \frac{1}{m}(A_m B_{2m})_{org} \qquad (2)$$

și:

$$A_{aq} + \frac{1}{n}(B_n)_{org} \rightleftharpoons \frac{1}{p}(A_p B_p)_{org} \qquad (3)$$

gradele de polimerizare m și p ale sărurilor AB și AB_2 putînd fi diferite. Corelarea datelor experimentale obținute de autori arată, de altfel, că $n = 1$ și că, de asemenea, gradele de polimerizare ale tuturor sărurilor formate în sistem, mono sau bibazice, sînt egale cu unitatea, ceea ce duce la simplificarea ecuațiilor (1), (2) și (3), în care m, n și p devin egale cu 1.

2. Solvenții utilizați

Condițiile impuse solvenților se referă la preț, toxicitate, volatilitate, miscibilitate cu apa, stabilitate chimică și capacitate de dizolvare a anionitului lichid. Condiția tehnologică cea mai dificil de îndeplinit în sistemele studiate este, însă, tendința cît mai redusă de formare a unor emulsii stabile în sistemul anionit — solvent — apă — acid.

Determinările autorilor, folosind ca solvenți: *n*-heptan, eter de petrol, benzen, tetraclorură de carbon și eter etilic, au arătat că soluțiile anioniților menționați au o pronunțată tendință de emulsionare cu apa, tendință ce se manifestă în diferite grade (de la existența unei opalescențe abia vizibile, pînă la formarea unui amestec apă — soluție organică complet opac)

și cu diverse stabilități în timp, putîndu-se manifesta fie în fază apoasă, fie în cea organică, fie în ambele. S-a constatat că gradul de emulsionare, tipul și stabilitatea emulsiei depind atît de solventul utilizat, cît și de salinitatea și aciditatea fazei apoase, precum și de concentrația aminei în solventul organic, după cum rezultă din tabela 2.

Tabela 2

SEPARAREA PRIN SEDIMENTARE A EMULSIILOR DE ANIONIȚI LICHIZI LA 25°C

Emulsia obținută cu un agitator mecanic rotativ (30′). Faza apoasă conține acid mineral + sare de sodiu; faza organică — solvent + anionit lichid, parțial în forma acidă, în echilibru cu faza apoasă.

Notații — coloanele «An», «Sol» — tabela 1. Coloana X = anionul prezent. Coloanele $c_H + cN_a^+$ — concentrațiile ionilor H^+ și Na^+ în soluția apoasă la echilibru, mval/l. Coloana W.S. = viteza de separare a fazelor (1 — mică; 2 — medie, 3 — mare). Coloanele ASA, ASO: aspectul fazei apoase; respectiv organice (1 — puternic opalescent; 2 — slab opalescent). Coloana LIM — aspectul limitei de separare a fazelor (1 — fluu; 2 — intermediar; 3 — net).

Concentrațiile c′ (g/l) ale anioniților în faza organică sînt de 12 (AAPS), respectiv 65 (LA 1, LA 2), afară de determinarea nr. 17, la care $c'_0 = 100$ g/l.

Nr.	An	Sol	X	c_{H^+}	c_{Ha}	W.S.	ASA	ASO	LIM
1	AAPS	CCl_4	Cl^-	0	300	3	3	2	3
2	AAPS	C_6H_6	Cl^-	0	300	3	3	3	3
3	AAPS	NH	Cl^-	0	300	3	3	1	3
4	AAPS	EP	Cl^-	0	300	3	3	2	3
5	LA 1	EP	Cl^-	0	700	3	3	3	3
6	LA 1	EP	Cl^-	0	100	3	3	3	3
7	LA 1	C_6H_6	Cl^-	1	12	3	2	1	3
8	LA 1	EP	Cl^-	0,4	50	3	3	3	3
9	LA 1	EP	Cl^-	1	16	3	3	2	3
10	LA 1	EP	Cl^-	1,2	50	3	3	3	3
11	LA 1	EP	NO_3^-	2,4	0	1	1	1	2
12	LA 1	EP	NO_3^-	4	0	2	1	1	2
13	LA 1	EP	NO_3^-	1,9	0	2	1	1	3
14	LA 1	EP	SO_4^{2-}	37	0	3	2	2	3
15	LA 1	EP	SO_4^{2-}	100	0	2	2	2	3
16	LA 1	EP	SO_4^{2-}	170	3	3	3	3	3
17	LA 1	EP	Cl^-	6	0	1	1	1	1
18	LA 1	C_6H_6	Cl^-	2,4	0	3	1	1	2
19	LA 2	EP	Cl^-	2	0	3	1	1	2

S-a constatat că mai avantajoși din punctul de vedere al emulsionării s-au dovedit a fi solvenții hidrocarbonați — benzenul și eterul de petrol — (*n*-heptanul s-a dovedit similar cu eterul de petrol, atît din punctul de vedere al emulsionării, cît și al selectivității reținerii acidului), eterul de petrol părînd preferabil tehnologic din următoarele puncte de vedere: preț de cost, toxicitate, posibilități de recuperare a acidului și anionitului lichid prin evaporare. Emulsionarea crește o dată cu scăderea concentrației acidului și, mai ales, a concentrației saline a soluției apoase și cu creșterea concentrației anionitului lichid în solventul organic. S-a constatat că concentrația anionitului lichid poate fi mărită pînă la 65 g/l (ceea ce reprezintă soluții aproximativ 0,15 N amină în solvent organic, mai mult decît valoarea indicată de F r e i s e r [18] de 0,1 N). La această concentrație de anionit și cu concentrații ale fazei apoase de 0,001 ÷ 0,3 mol/l, emulsionarea, deși prezentă, se menține în limite acceptabile din punct de vedere tehnologic. Eliminarea totală a emulsionării este posibilă doar lucrîndu-se cu soluții de amină mult diluate, ceea ce ar necesita manipularea unor cantități foarte mari de fază organică și ar duce la pierderi mari prin solubilizări.

3. Selectivitatea reținerii acidului

Selectivitatea a fost determinată prin contactarea unei cantități cunoscute de fază apoasă conținînd acid (HCl, H_2SO_4 sau HNO_3) cu un volum, de asemenea cunoscut de soluție de anionit lichid (LA1 sau LA2) în solvent organic (benzen, eter de petrol). Contactarea s-a făcut la temperatura camerei, prin agitare mecanică în vas închis, timp de 30 min; determinări preliminare au arătat că acest timp este suficient pentru stabilirea echilibrului, la intensitatea de agitare folosită. S-au determinat valorile de echilibru ale concentrației anionilor și ionilor H^+ în fază apoasă, aceste concentrații servind, cu ajutorul unor ecuații de bilanț de materiale, și la calcularea concentrațiilor în faza organică; cînd cantitatea de acid extrasă a fost mult mai mică decît cantitatea rămasă în faza apoasă, concentrațiile în fază organică au fost determinate direct, după reextracția cu apă (pentru ionii H^+), respectiv cu NaOH sol.aq. (pentru anioni).

Un calcul al solubilității reciproce a apei și solventului în condițiile date arată că nu a fost necesară o saturare prealabilă a apei cu solvent organic, sau invers.

Variind raportul volumelor soluțiilor în contact și concentrația acidului, s-au putut determina izotermele echilibrului de extracție care redau concentrația acidului în faza organică, în funcție de concentrația sa în faza apoasă. Rezultatele determinărilor experimentale sînt prezentate în tabela 3.

Datele de extracție sînt corelate în figura 1, care prezintă izotermele de distribuție.

Din izoterme reiese că selectivitatea reținerii acidului este mai mare pentru benzen decît pentru eter de petrol, ceva mai mare pentru LA2 decît pentru LA1, crește cu creșterea concentrației anionitului în faza organică și este mai mică pentru acid clorhidric decît pentru acid azotic și acid sulfuric.

Interpretarea datelor de echilibru se poate face în oarecare măsură pe baza izotermelor de distribuție. Astfel, din datele prezentate în tabela 3 și figura 1 pare că rezultă o variație a constantei de echilibru al procesului de extracție [reprezentat prin ecuația (1)] conformă celor deja menționate (o constantă mai mică pentru acid clorhidric decît pentru ceilalți doi acizi, mai mare pentru LA2 decît pentru LA1 etc).

Totuși, corelările făcute pe baza concentrațiilor nu prezintă o siguranță din punctul de vedere al mecanismului sugerat sau al extrapolării pentru alte domenii de aciditate, alte concentrații de anionit lichid, alți acizi sau alți solvenți. În scopul determinării mai exacte a mecanismului de reacție s-a trecut la reprezentarea datelor de distribuție în termeni de activități.

Tabela 3

SELECTIVITATEA EXTRAGERII ACIZILOR CU ANIONIȚI LICHIZI

Notațiile An, Sol, X, c'_0, LA 1, LA 2, EP sînt cele din tabelele 1 și 2; c și q reprezintă concentrațiile de acid în faza apoasă, respectiv organică, mol/l respectiv mmol/g anionit. Agitare mecanică timp de 30 min (condiții de echilibru); t = = 25°C

Nr. crt.	An	Sol	X	c'_0, g/l	$10^3 c$ mol/l	$10^2 \cdot q$ mmol/g	$-10^3 \lg f$	$-\lg a_{HX}$
1	LA 1	EP	Cl^-	65	2,32	45,7	23	5,31
2	LA 1	EP	Cl^-	65	4,34	71,6	30	4,78
3	LA 1	EP	Cl^-	65	4,74	107,7	32	4,71
4	LA 1	EP	Cl^-	65	7,06	146	37	4,38
5	LA 1	EP	Cl^-	65	12,41	184	48	3,91
6	LA 1	EP	Cl^-	65	29,46	225	67	3,19
7	LA 1	EP	Cl^-	65	32,3	216	69	3,12
8	LA 1	EP	Cl^-	65	55,5	235	82	2,66
9	LA 1	EP	Cl^-	65	180,6	231	112	1,71
10	LA 1	EP	SO_4^{2-}	65	1,86	33,8	115	8,54
11	LA 1	EP	SO_4^{2-}	65	2,68	48,3	143	8,15
12	LA 1	EP	SO_4^{2-}	65	4,22	67	180	7,67
13	LA 1	EP	SO_4^{2-}	65	7,31	86,8	232	7,11
14	LA 1	EP	SO_4^{2-}	65	8,8	98	251	6,91
15	LA 1	EP	SO_4^{2-}	65	20,2	116	347	6,12
16	LA 1	EP	SO_4^{2-}	65	51,9	139,5	474	5,28
17	LA 1	EP	SO_4^{2-}	65	126	178	606	4,52
18	LA 1	EP	NO_3^-	65	1,64	80,4	19	5,61
19	LA 1	EP	NA_3^-	65	1,73	114,5	21	5,48
20	LA 1	EP	NO_3^-	65	2,45	164	23	5,18
21	LA 1	EP	NO_3^-	65	3,48	176	27	4,86
22	LA 1	EP	NO_3^-	65	4,2	215	30	4,69
23	LA 1	EP	NO_3^-	65	40,2	242	75	2,64
24	LA 1	EP	Cl^-	20	59,4	220	85	2,62
25	LA 1	EP	Cl^-	33	10,38	141	44	4,06
26	LA 1	EP	Cl^-	100	6,14	147,5	35	4,49
27	LA 2	EP	Cl^-	50	47,2	272	77	2,81
28	LA 1	C_6H_6	Cl^-	65	2,44	153	23	5,27
29	LA 1	C_6H_6	Cl^-	65	16,35	226	53	3,68

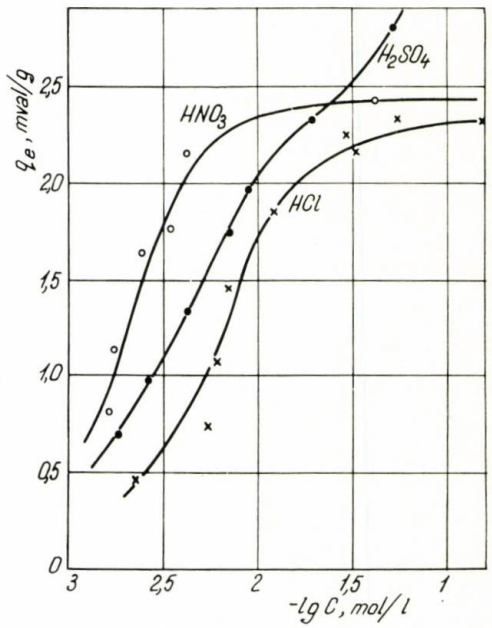


Fig. 1. Izotermele experimentale ale distribuției acizilor minerali la 25°C între faza apoasă și o fază organică, conținînd 65 g anionit lichid Amberlite LA1 la 1, dizolvat în eter de petrol.
c este concentrația acidului în faza apoasă, mol/l; q_e — concentrația echivalentă a acidului în faza organică, mval acid/g anionit lichid; $q_e = q.z_A$, unde q este concentrația acidului în faza organică, mmol acid/g anionit lichid, iar z_A este bazicitatea acidului (1 pentru HCl și HNO_3; 2 pentru H_2SO_4). o — HNO_3 (puncte experimentale); • — H_2SO_4 (puncte experimentale); x — HCl (puncte experimentale).

4. Mecanismul extracției

a. *Determinarea coeficienților de activitate*

Deoarece se corelează echilibre între specii de compoziții diferite, se utilizează activitățile de tip concentrațional (molar), a, respectiv coeficienții de activitate de tip concentrațional, f, definiți prin relația:

$$f = \frac{a}{c}. \tag{4}$$

Coeficienții de activitate se calculează din dependențele tabelare γ (m) date de Robinson și Stokes [19], unde m este molalitatea soluției apoase, iar γ este coeficientul molal de activitate. Trecerea de la molalități la concentrații și de la coeficienții de activitate molali la cei molari (concentrați onali) a fost efectuată cu ajutorul relațiilor:

$$c = \frac{m\rho}{1 + mM_e \cdot 10^{-3}} \tag{5}$$

unde ρ (g. cm^{-3}) este densitatea soluției de molalitate m (mol/kg solvent) sau concentrație c (mol/l soluție) iar M_e (g/mol) este greutatea moleculară a electrolitului, respectiv:

$$f = \gamma \cdot \frac{m\rho_0}{c}, \tag{6}$$

unde ρ_0 este densitatea solventului pur, ($g \cdot cm^{-3}$). Valorile densităților la 25°C au fost calculate din datele tabelate în Manualul inginerului chimist vol. II (densități la 15 sau 25°C și coeficienți de dilatare), găsindu-se următoarele formule de interpolare a densității (la 25°C):

$$\rho = (997 + 18c) \cdot 10^{-3}, \text{ pentru HCl};$$

$$\rho = (997 + 34c) \cdot 10^{-3}, \text{ pentru } HNO_3;$$

$$\rho = (997 + 61c) \cdot 10^{-3}, \text{ pentru } H_2SO_4.$$

Interpolarea valorilor f (c) astfel calculate se face pentru H_2SO_4 din graficul în coordonate $\lg f$ *vs* $\lg c$ prezentat în figura 2. Pentru HCl și HNO_3, unde nu se dispune de date la $c < 0{,}1$ mol/l, s-au utilizat formule de interpolare de tip:

$$-\lg f = \frac{A_1\sqrt{c}}{1 + A_2\sqrt{c}} - A_3 c \tag{7}$$

corespunzînd modelului Guggenheim [20] de interacțiuni anion-cation în soluții de electroliți (termenul A_3c), respectiv modelului Robinson-Stokes [21] de reprezentare a atmosferei ionice pentru ioni nepunctiformi. Parametrul $A_1 = 0{,}5115\ 1^{0,5}$ $mol^{-0,5}$, conform teoriei Debye-Hückel, iar parametrul A_2, conform acelorași reprezentări, este egal cu $0{,}329\ R\ 1^{0,5}$ $mol^{-0,5}$, unde R este distanța apropierii maxime între ionii hidratați, în Å.

Parametrii R și A_3 au fost determinați de autori astfel încît corelarea cu relația (7) să ducă la abateri medii pătratice minime și au fost găsiți de 4,47 Å, respectiv 0,121 l. mol^{-1} pentru HCl și de 4,65 Å, respectiv 0,074 l. mol^{-1} pentru HNO_3, valorile astfel obținute concordînd ca ordin de mărime cu reprezentările fizice respective (de exemplu $R = 4,47$ Å corespunde valorii determinate de Robinson și Stokes [21] în modelul de calcul bazat pe reducerea activității apei prin hidratarea ionilor). Astfel s-a ajuns la formulele de corelare:

$$\lg f_{HCl} = -\frac{0,348\sqrt{c}}{0,68+\sqrt{c}} + 0,121\,c \qquad (8)$$

$$\lg f_{HNO_3} = -\frac{0,335\sqrt{c}}{0,665+\sqrt{c}} + 0,074\,c \qquad (9)$$

care corelează datele tabelate de Robinson și Stokes cu eroarea pătratică medie a mărimii $\lg f$ de 5.10^{-4}, de ordinul de mărime al erorilor experimentale.

b. *Izoterma de distribuție la concentrații moderate ale acidului. Influența naturii acidului*

Coeficienții de activitate astfel determinați reprezintă valori medii ale coeficienților de activitate a anionului și cationului. Admițînd că gradele de polimerizare ale aminei în formele bazică și salină sînt egale cu 1, echilibrului de extracție cu formarea sării de tip AB (raport molar amină: acid de 1:1) îi corespunde relația de echilibru:

$$K = \frac{b_{AB}}{b_B \cdot a_A}, \qquad (10)$$

unde:

b_{AB} și b_B sînt activitățile (concentrațională) în faza organică ale aminei în forma salină, respectiv bazică;

a_A — activitatea (concentrațională) a acidului în faza apoasă;

K — constanta termodinamică de echilibru (strict independentă de concentrații).

Deoarece pentru faza organică nu se dispune de date referitoare la coeficienții de activitate, se va admite că f_{AB} și f_B sînt egali cu 1 (presupunere justificată de faptul că este vorba de specii neutre din punct de vedere electric) sau că sînt cel puțin egali între ei. În aceste condiții, raportul activităților molare ale celor două specii va fi egal cu raportul molarităților lor (Q_{AB} și Q_B, în mol/ml fază organică), raport care la rîndul său este egal cu raportul concentrațiilor celor două specii raportate la 1 g anionit lichid, q și, respectiv, $(q'_0 - q)$.

Pentru activitatea în faza apoasă se folosește relația (general valabil pentru electroliți):

$$a_A = (cf)^\nu \qquad (11)$$

unde c este concentrația acidului, în moli/l; iar ν — numărul de particule în care acidul disociază (2 pentru acizii monobazici HCl și HNO_3 și 3 pentru acidul bibazic H_2SO_4). Coeficienții de activitate calculați așa cum s-a arătat și activitățile acidului în faza apoasă, calculate cu relația (11), sînt trecute în ultimele două coloane ale tabelei 3.

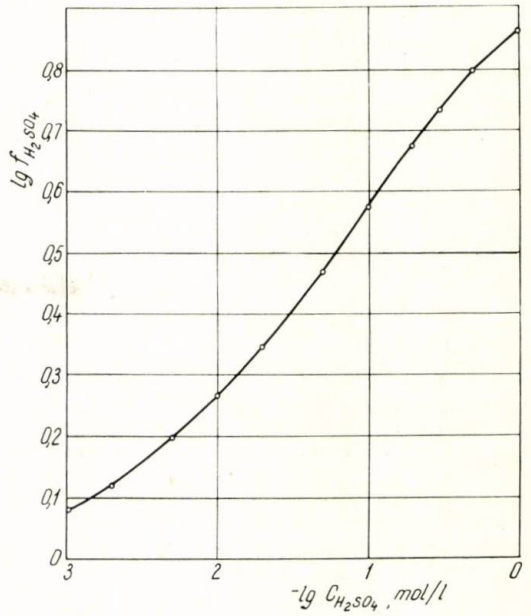


Fig. 2. Corecția de neidealitate a soluției apoase de acid sulfuric, la 25°C.
$c_{H_2SO_4}$ este concentrația acidului sulfuric, mol/l;
$f_{H_2SO_4}$ — coeficientul de activitate al acidului sulfuric în scala molarităților, la 25°C; stare standard — soluția infinit diluată.

În consecință, se obține din relația (10) o dependență liniară de pantă ν între $\lg \frac{q}{q'_0 - q}$ și $\lg (cf)$:

$$\lg \frac{q}{q'_0 - q} = \lg K + \nu \lg (cf) \qquad (12)$$

din care $\lg K$ se obține ca valoare a ordonatei la origine. Pentru acid sulfuric trebuie ținut însă cont și de formarea sării AB_2.

Figura 3 prezintă dependențele $\lg \frac{q}{q'_0 - q}$ vs $\lg (cf)$, unde coeficienții de activitate sînt calculați cu relațiile de interpolare (8) și (9), pentru extracția acidului clorhidric și azotic cu Amberlite LA1 65 g/l în eter de petrol, la 25°C. În acest caz se obțin corelări liniare de pantă egală cu 2, ceea ce confirmă mecanismul de reacție reprezentat prin ecuația (1) și faptul că gradele de polimerizare ale aminei bază și ale sării sînt egale cu unitatea. În caz contrar, s-ar obține o corelare de tip:

$$\lg q = \lg(K^p \cdot p \cdot n^{p/n}) - 2p \lg(cf) - 2\frac{p}{n} \lg(q'_0 - q) \qquad (13)$$

Valorile constantelor termodinamice de echilibru ale reacției (1), la 25°C, pentru Amberlite LA1 65 g/l în eter de petrol, se determină din ecuația (12). Se obțin pentru K valorile: 10^4. $(3,6 \pm 0,1)$ l^{2}mol^{-2}, respectiv 10^5. $(2,8 \pm 0,1)$ l^{2}mol^{-2}, corespunzînd acizilor clorhidric și azotic.

c. *Izoterma de distribuție la concentrații mari de acid*

În calculul valorilor medii și al abaterilor medii ale lui K s-a dat o pondere mai mare punctelor cu valori

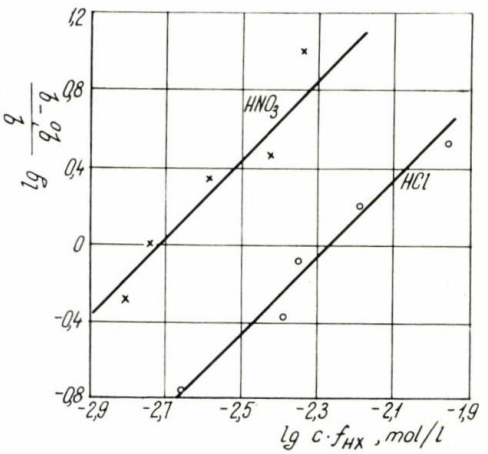


Fig. 3. Corelarea datelor de distribuţie la 25°C a acizilor clorhidric şi azotic între o fază apoasă şi o soluţie de Amberlite LA 1 în eter de petrol de concentraţie 65 g LA 1/l, conform reacţiei:

$$A_{aq} + B_{org} \rightleftarrows (AB)_{org}.$$

căreia îi corespunde izoterma:

$$\frac{q}{(q'_0 - q)a} = K,$$

unde:
A este molecula de acid, B molecula de amină-bază, iar AB molecula de sare a aminei;
K — constanta termodinamică de distribuţie;
q — concentraţia acidului în faza organică, mol/g anionit lichid (respectiv concentraţia sării AB);
q'_0 — concentraţia globală a aminei în faza organică, mol/g anionit lichid, aşa încît $(q'_0 - q)$ este concentraţia aminei-bază.
a — activitatea acidului în faza apoasă în scala molarităţilor; pentru acizii monobazici studiaţi, $a = c^2 f^2$, unde
c este concentraţia acidului în faza apoasă, mol/l, iar
f — coeficientul de activitate al acidului în faza apoasă, în scala molarităţilor.

q mici şi medii (sub 2,0 mval/g), deoarece la valori q mari, pe de o parte eroarea mărimii lg $(q'_0 - q)$ este prea mare şi, pe de altă parte, pentru H_2SO_4 poate juca un rol mai important procesul de tipul reprezentat prin ecuaţia (3), corespunzînd formării sării BH_2SO_4. Punctele de la concentraţii mari de HCl sau HNO_3, corespunzătoare determinărilor nr. 6, 7, 8, 9 şi 23 din tabela 3, au fost folosite în primul rînd în scopul verificării valorii q'_0 a capacităţii ionitului, utilizînd relaţiile (12) şi (13), în care de astă dată s-a presupus cunoscută valoarea K (dedusă la punctul b, din determinările cu valori mici q). Valorile q'_0 determinate în acest fel sînt de 2,21÷2,42, cu o medie de 2,33 mmol/g, ceea ce confirmă valoarea $q'_0 = 2{,}37$ mmol/g a capacităţii determinate independent. Această confirmare era necesară deoarece determinarea experimentală directă a capacităţii ionitului lichid (constînd în saturarea cu HCl, prin tratări repetate, urmată de reextracţie cu NaOH şi titrarea ionilor Cl^- în faza apoasă reextrasă) este afectată de erori experimentale neneglijabile, datorate, mai ales, modificării volumelor fazelor la contactările succesive. Media determinărilor nr. 6, 7, 8, 9 şi 23 (determinările corespunzătoare extracţiei H_2SO_4 nu pot fi luate în considerare din cauza sorbţiei evident superstoechiometrice constatate la determinările 16 şi 17) este de 2,33 mval/g, deci suficient de apropiată de valoarea găsită experimental $q'_2 =$ 2,37 mval/g. De aceea, se admite pentru capacitate valoarea $q'_0 = (2{,}35 \pm 0{,}02)$ mval/g la Amberlite LA1.

Din analiza prezentată a valorilor extracţiei acizilor pentru concentraţii mari în faza apoasă rezultă că în cazul acizilor clorhidric şi azotic nu există dovezi ale extracţiei superstoechiometrice (la molarităţi sub 0,2 respectiv 0,04 ale fazei apoase), însă pentru acid sulfuric acest tip de extracţie este deja important la $c = 0{,}05$ mol/l (determinările nr. 16,17). Pentru corelarea datelor de extracţie se pleacă de la relaţiile:

$$K_1 = \frac{q_2}{q_1 \cdot a}; \quad K_2 = \frac{q_3}{q_1^2 \cdot a}; \quad q_2 + q_3 = q; \quad q_1 + q_2 + 2q_3 = q'_0 \tag{14}$$

corespunzînd legii acţiunii maselor la formarea sărurilor BH_2SO_4, respectiv $B_2H_2SO_4$, conform ecuaţiilor (2) şi (3) (am presupus activităţile fazei organice egale cu concentraţiile) şi bilanţurilor de acid sulfuric, respectiv amină în faza organică; q_1, q_2, q_3 reprezintă concentraţiile speciilor B, BA şi B_2A în faza organică. Concentraţia acidului extras, q, dedusă din ecuaţiile prezentate, corespunde expresiei:

$$q = \frac{1 + 4K_2 a q'_0 + a^2 K_1^2 \pm \sqrt{(1 + a^2 K_1^2)^2 + 8K_2 a q'_0 (1 - aK_1)^2}}{8K_2 a} \tag{15}$$

unde în faţa radicalului se ia semnul plus, dacă $a > \frac{1}{K}$ şi semnul minus, dacă $a < \frac{1}{K}$. Fracţiunile de amină x_1, x_2 şi x_3 aflate în forma liberă (B), ca sare BA şi sare B_2A, sînt date de relaţiile:

$$x_1 = \frac{q_1}{q'_0} = \frac{1 - 2\frac{q}{q'_0}}{1 - aK_1}; \quad x_2 = \frac{q_2}{q'_0} = \frac{aK_1\left(1 - 2\frac{q}{q'_0}\right)}{1 - aK_1};$$

$$x_3 = \frac{2q_3}{q'_0} = \frac{2aK_2 q'_0\left(1 - \frac{2q}{q'_0}\right)^2}{(1 - aK_1)^2}. \tag{16}$$

În consecinţă, la concentraţii mici în faza apoasă (deci a şi q mici) predomină speciile B şi B_2A, cu foarte puţin BA, sistemul de ecuaţii (14) simplificîndu-se la:

$$K_2 = \frac{q_3}{q_1^2 \cdot a}; \quad q_3 = q; \quad q_1 + 2q_3 = q'_0 \tag{17}$$

de unde:

$$K_2 = \frac{q}{a(q'_0 - 2q)^2}. \tag{18}$$

Calculînd K_2 cu ajutorul relaţiei (18), din determinările experimentale nr. 10÷14 se găsesc următoarele valori pentru lg K_2: 7,63; 7,56; 7,50; 7,45; 7,58, de unde valoarea medie (pentru ponderi

1:2:2:2:1 ale determinărilor) de 7,53 ± 0,02, corespunzînd la $K_2 = (3{,}4 \pm 0{,}15) \cdot 10^7$ g · l³mol⁻³mmol⁻¹.

Pentru determinarea lui K_1 se utilizează relația (15), în care se introduce valoarea K_2 dată. Se găsește că o valoare $K_1 = 1{,}0 \cdot 10^6$ l³mol⁻³ corelează bine datele experimentale (inclusiv cele de la concentrații mari), după cum se observă în figura 4, ce reprezintă dependența $q(c)$ teoretică (rezultînd din relația (15), unde $K_1 = 10^6$, $K_2 = 3{,}4 \cdot 10^7$, iar $a = c^3 \cdot f^3$, valoarea lui f fiind dedusă din figura 2) și punctele experimentale ale izotermei de extracție.

În aceeași figură se prezintă izotermele teoretice de extracție pentru acid clorhidric și azotic. Conform celor prezentate, ele corespund relației:

$$q = \frac{q'_0 K \cdot a}{1 + K \cdot a}, \qquad (19)$$

unde K este egal cu $3{,}6 \cdot 10^4$ pentru acid clorhidric și cu $2{,}8 \cdot 10^5$ pentru acid azotic, iar $a = c^2 \cdot f^2$; valoarea lui f este dată de ecuația (8) pentru acid clorhidric și (9) pentru acid azotic. Și în acest caz se observă o concordanță mulțumitoare cu datele experimentale. Calcularea izotermelor teoretice duce la concluzia că la concentrații de peste $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l în faza apoasă gradul de extracție a unei soluții de Amberlite LA1 65 g/l în eter de petrol scade în ordinea $HNO_3 > HCl > H_2SO_4$, pe cînd la concentratii între $8 \cdot 10^{-4}$ și $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l ordinea extracției va fi: $HNO_3 > H_2SO_4 > HCl$.

d. *Variația constantei de extracție cu natura solventului, natura anionitului lichid și concentrația anionitului în faza organică*

Constanta termodinamică de extracție K variază cu concentrația anionitului în faza organică, c'_0; aceasta rezultă din compararea valorii K obținute (la extracția acidului clorhidric cu Amberlite LA1 în eter de petrol) pentru $c'_0 = 65$ g/l — valoare deja calculată la punctul b — cu valorile K obținute în același sistem pentru $c'_0 = 20$; 30 și 100 g/l. Ultimele valori K au fost calculate cu ajutorul relației (15) din perechile de date experimentale c și q ce corespund determinărilor nr. 24, 25 și 26. Dependența K (c'_0) este reprezentată în figura 5 de unde se vede că ea este liniară și că datele experimentale sînt corelate bine de ecuația:

$$K = 5{,}55 \cdot 10^2 c'_0 \qquad (20)$$

așa încît, exprimînd concentrațiile în faza organică sub formă de molarități (Q'_0 — concentrația globală a aminei, mol/l; Q — concentrația acidului în faza organică, mol/l) și ținînd cont că $Q'_0 = 10^{-3} c'_0 q'_0$, $Q = 10^{-3} c'_0 q$, iar $q'_0 = 2{,}35$ mmol/g, rezultă pentru extracția acidului clorhidric cu Amberlite LA1 în eter de petrol:

$$\frac{Q}{Q'_0 (Q'_0 - Q)} = 2{,}36 \cdot 10^5 \, c^2 f^2_{HCl} \qquad (21)$$

Pentru extracția acizilor azotic și sulfuric este verosimilă o corelare K (c'_0) analogă cu relația (20), ceea ce duce la izoterme de tip (21) în cazul extracției cu Amberlite LA1 în eter de petrol, la 25°C; valorile factorului de proporționalitate din membrul drept

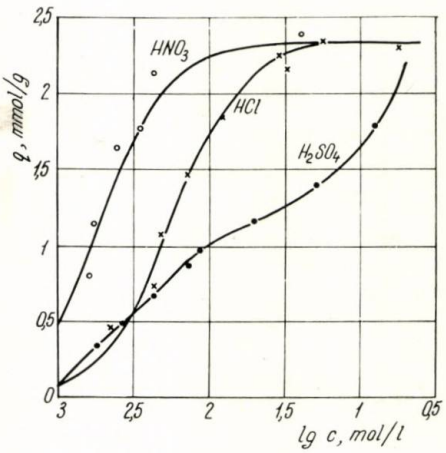


Fig. 4. Compararea izotermelor teoretice cu datele experimentale de distribuție a acizilor minerali la 25°C între faza apoasă și soluția de 65 g/l Amberlite LA 1 în eter de petrol. Izotermele teoretice corespund pentru HCl și HNO_3 ecuației (12), cu valorile K de $3{,}6 \cdot 10^4$ și respectiv $2{,}8 \cdot 10^5$ l² mol⁻², cu valorile $\gamma = 2$ pentru ambii acizi și cu coeficienții (molari) de activitate calculați cu ecuația (8) pentru HCl și cu ecuația (9) pentru HNO_3. Izoterma teoretică pentru H_2SO_4 corespunde ecuației (15), în care $K_1 = 1{,}0 \cdot 10^6$ l³ mol⁻³; $K_2 = 3{,}4 \cdot 10^7$.g.l³·mol⁻³·mmol⁻¹, iar $a = c^3 f^3$. Pentru toți acizii s-a considerat concentrația globală a aminei $q'_0 = 2{,}35$ mval/g.

c este concentrația acidului în faza apoasă, mol/l;
f — coeficientul de activitate al acidului în faza apoasă;
a — activitatea acidului în faza apoasă, în scala molarităților;
q — concentrația acidului în faza organică, mmol/g; O — HNO_3 (puncte experimentale); ● — H_2SO_4 (puncte experimentale); x — HCl (puncte experimentale).

al ecuației vor fi, desigur, altele, de exemplu, din valoarea K la $c'_0 = 65$ g/l rezultă o valoare a raportului $\frac{Q}{Q'_0 (Q'_0 - Q) \cdot c^2 f^2_{HX}}$ de $1{,}8 \cdot 10^6$ l³mol⁻³ pentru HNO_3.

Efectul schimbării solventului sau a anionitului lichid va fi exprimat — pentru solvenți și anioniți lichizi analogi cu eterul de petrol, respectiv cu Amberlite LA1 — prin modificarea valorii raportului menționat. Utilizarea unei dependențe de tip (21) în cazul determinărilor experimentale nr. 27, 28 și 29 duce, astfel, la valori ale raportului $\frac{Q}{Q'_0 (Q'_0 - Q) \, c^2 \cdot f^2_{HX}}$ de $2{,}25 \cdot 10^6$ l³ mol⁻³, pentru sistemul H_2O-HCl-Amberlite LA1-C_6H_6 și de $8{,}9 \cdot 10^4$ l³mol⁻³, pentru sistemul H_2O-HCl-Amberlite LA2-eter de petrol.

5. Concluzii

Rezultatele prezentate arată că acizii minerali pot fi reținuți de către soluții ale aminelor secundare (cu greutate moleculară de 350÷450) în solvenți hidrocarbonați de tip alifatic sau aromatic. Cantitatea de apă și de solvent organic ce trec dintr-o fază în alta în timpul extracției este relativ redusă. Principala dificultate tehnologică constă în tendința

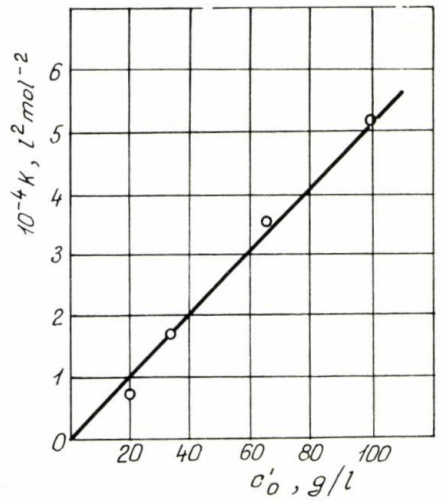


Fig. 5. Dependența extracției acidului clorhidric la 25°C de concentrația anionitului lichid Amberlite LA 1 în eter de petrol.

c'_0 este concentrația soluției de Amberlite LA 1 în eter de petrol, g/l;

K — constanta echilibrului de extracție $K = q\,(q'_0 - q)^{-1}a^{-1}$, l^2mol^{-2};

a — activitatea acidului în faza apoasă, mol^2l^{-2};

q — concentrația acidului în faza organică, mmol/g;

q'_0 — concentrația globală a aminei în fază organică egală cu 235 mmol/g.

sistemului de a emulsiona, dar acest fenomen poate fi evitat prin alegerea corespunzătoare a solventului și a concentrației aminei în solvent, concentrație care nu trebuie să depășească, în general, 0,15 mol/l, limită ce va depinde, în oarecare măsură, de natura acidului, a solventului și a anionitului lichid utilizat.

Extracția acizilor clorhidric, azotic și sulfuric are loc pînă la saturarea aminei, adică pînă la realizarea unei concentrații a acidului în faza organică, raportată la cantitatea de anionit, egală cu capacitatea anionitului: 2,35, respectiv 2,85 mmol/g anionit Amberlite LA1, respectiv Amberlite LA2.

Corelarea datelor de distribuție a acizilor între faza apoasă și faza organică (anioniții menționați dizolvați în eter de petrol sau benzen) s-a putut face mulțumitor doar introducîndu-se coeficienții de activitate a acizilor în faza apoasă, pentru a căror interpolare se prezintă tabele și formule deduse de autori; de asemenea s-a arătat că în faza organică speciile existente sînt amina în forma bazică B, sarea cu raport molecular amină: acid egal 1: 1, BA, iar în cazul acidului sulfuric și sarea cu raport molecular amină: acid de 2 : 1, B_2A. Aceasta din urmă predomină asupra formei BA la concentrații în faza apoasă mai mici decît $3 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

Din corelarea cantității de acid extrase cu activitatea acidului în faza apoasă s-a găsit că atît amina bazică cît și sărurile aminei corespunzătoare celor trei acizi se află în formă neasociată. Pe această bază se prezintă formule și diagrame ce permit calcularea cantității de acid extrase în funcție de condițiile de lucru. Astfel, extracția acidului azotic este în toate cazurile mai mare decît a acidului clorhidric, diferența de comportare fiind maximă la concentrații de $1{,}5 \cdot 10^{-3}$, respectiv $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol/l (după cum ne referim la diferența cantităților extrase, sau la raportul coeficienților de distribuție) și atenuîndu-se la concentrații sub 10^{-3} sau peste 10^{-2} mol/l, ceea ce rezultă din figura 4. Acidul sulfuric se extrage mai bine decît acidul clorhidric la concentrații între $8 \cdot 10^{-4}$ și $3 \cdot 10^{-3}$ moli/l și mai slab decît acidul clorhidric în restul domeniului de concentrații, diferența cantităților extrase și raportul coeficienților de distribuție menținîndu-se suficient de mari (0,8 mmol/g anionit, respectiv 2) într-un domeniu relativ larg de concentrații de la 10^{-2} — $6 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

Constanta (termodinamică) de distribuție variază proporțional cu concentrația anionitului în faza organică. Înlocuirea anionitului Amberlite LA1 cu Amberlite LA2 sau a solventului eter de petrol cu benzen nu modifică forma izotermelor de distribuție, ci numai valoarea constantelor.

Procedeul de extracție cu anioniți lichizi studiat poate fi utilizat la purificarea unor ape acide sau la recuperarea acizilor din soluții apoase diluate (în special dacă aceste soluții conțin și săruri, care să îmbunătățească gradul de extracție). De asemenea, deosebirile existente între sorbția diferiților acizi minerali permit separări între acești acizi, dacă se aleg convenabil diluțiile fazei apoase și raportul dintre volumele celor două faze.

Bibliografie

1. Coleman, C. F. În: Nucl. Sci. Eng., **17**, 1963, p. 274.
2. Trémillon, B. « Les séparations par les résines échangeuses d'ions », Gauthier-Villars, Paris, 5° Chap.
3. Sato, T. și Adachi, K. În: J. inorg. nucl. Chem., **31**, 1969, p. 1395.
4. Fletcher, A. W. și Flett, W. S. În: J. appl. Chem., **14**, 1964, p. 257.
5. Dolgikh, V. T. În: Zvetn. Met., **37**, nr. 4, 1964, p. 9.
6. Frolov, G. Yu. și Ochkin, A. V. În: At. Energy Rev., **7**, nr. 1, 1969, p. 71.
7. Müller, W. și Diamond, R. M. În: J. phys. Chem., **70**, 1966, p. 3469.
8. Rozen, A. M. și Naghibeda, Z. I. În: Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., **170**, 1966, p. 855.
9. Frolov, G. Yu. și Serghievschi, V. V. În: Trudî mosk. him.-tehnol. Inst., **49**, 1965, p. 190.
10. Scibona, G. și Orlandini, F. În: J. inorg. nucl. Chem., **28**, 1966, p. 1701.
11. Olenovici, M. M., Mazurenco, E. A., Ermilov, V. N. și Rogaciko, M. M. În: Zav. lab., **30**, 1964, p. 389.
12. Diamond, R. M. și Tuck, W. "Progress in Anorganic Chemistry", II, Interscience, New York, 1966.
13. Lascarin, B. N.: În culegerea « Sorbenții ionitici în industrie », Ed. Akad. Nauk. S.S.S.R., Moscova, 1963, p. 48.
14. Högfeldt, E. și de Jesus Tavores, M. În: Trans. Roy, Inst. Technol. Stockholm, nr. 228, 1964.
15. Högfeldt, E.: « Ion Exchange. A series of Advances », Ed. by J. A. Marinsky, I. Dekker, New York, 1966. 9° Chap.
16. Fomin, V. V., Zagoreț, P. A. și Morgunov, A. F. În: J. neorg. him., **4**, 1959, p. 700.
17. Allen, K. A. În: J. phys. Chem., **62**, 1958, p. 1119.
18. Morrison, G. H. și Freiser, H.: "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", J. Willey & Sons, New York 1957, pt. III, 2°Chap.
19. Robinson, R. A. și Stokes, R. H.: „Electrolyte Solutions", 2° ed., Butterworths, London 1959.
20. Guggenheim, E. A.: „Mixtures", Clarendon, Oxford 1952.
21. Robinson, R. A. și Stokes, R. H. În: J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 1 870.

Fl. Oprea, D. Leaua, M. Ienciu și D. Taloi

POSIBILITĂȚI DE PRELUCRARE A ZGURELOR NEFEROASE

Din cauza scăderii continue a rezervelor de minereuri cu conținut ridicat de metale neferoase, precum și a faptului că se prelucrează din ce în ce mai mult concentrate colective, s-a impus cu necesitate valorificarea complexă a tuturor subproduselor care rezultă din desfășurarea proceselor tehnologice și, în primul rînd, a zgurelor care, pe lîngă faptul că constituie o sursă importantă de metale neferoase, a reprezentat totodată și o bază de materie primă pentru industria siderurgică.

În prezent, mai mult ca oricînd, în toate țările din lume, recuperarea metalelor utile neferoase din zgure, deșeuri și alte subproduse constituie o preocupare deosebită.

Principalele proprietăți fizico-chimice ale zgurelor (fluiditate, viscozitate, densitate, temperatură de topire etc.) sînt condiționate de componenții ei de bază.

În general, zgurele neferoase dizolvă cu atît mai mult metal sau sulfură, cu cît temperatura este mai înaltă și cu cît au un conținut de fier mai mare. Pentru a micșora pierderile de metal trebuie ca zgura să aibă o densitate cît mai mică, în comparație cu baia metalică sau cu mata, iar viscozitatea ei să nu aibă valori prea mari.

În silicații din zgure alumina ca oxid bazic poate înlocui oxidul de fier, influențînd temperatura de topire a acestora. La înlocuirea unei cantități mari de FeO cu Al_2O_3, zgurele devin dense și vîscoase și au o temperatură de topire mai înaltă. Această influență a Al_2O_3 este mai mică cînd joacă rolul de oxid acid și formează în zgure aluminați de fier.

În condiții industriale, procesul tehnologic trebuie astfel condus, încît zgurele obținute să conțină o cantitate cît mai mică de magnetită; în aceste condiții, se evită depunerile de lipituri, lucru posibil dacă topirea este condusă corect, în ceea ce privește excesul de aer, dozarea componenților șarjei (atît din punct de vedere cantitativ — granulometrie —, cît și al compoziției chimice) și dacă se realizează temperatura optimă de regim a cuptorului.

Zgurele obținute la topirea reducătoare în cuptoarele Water-Jacket, constituite din: melilit 45%, faialit 25%, sticlă 10%, magnetită + spineli + maghemit + ferit 18% și calcozină + bornit + pirotină + cubanit + calcopirită + blendă + cupru metalic 2%, se încadrează foarte bine în domeniul zgurelor din metalurgia Pb (fig. 1 și 2).

În cadrul procedeului „Imperial Smelting", care reclamă o zgură caracteristică proceselor din metalurgia plumbului [2], datorită necesității eliminării zincului, se preferă formarea zgurelor cu un conținut de CaO mai ridicat. Ca urmare, raportul $CaO : SiO_2$ în zgurele I.S.P. trebuie să varieze între 1,35 : 1 și 1,4 : 1; în condiții industriale se lucrează, deseori, cu zgure care au raportul $CaO : SiO_2$ cuprins între 0,8 : 1 și 1,6 : 1. Unele zgure I.S.P., care conțin mai puțin de 5% MgO, se pot topi satisfăcător, iar Al_2O_3 existent are, în general, un efect favorabil asupra eliminării zincului.

Echilibrele chimice și natura combinațiilor din zgure

Nu se pot trage concluzii asupra cauzelor și formei cuprului în zgure, fără a se ține seamă de compoziția

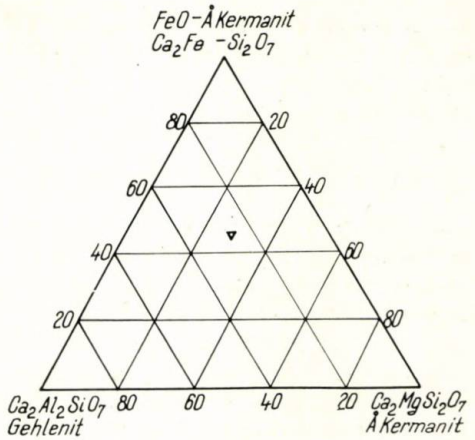


Fig. 1. Sistemul CaO—MgO—FeO—Al_2O_3—SiO_2.

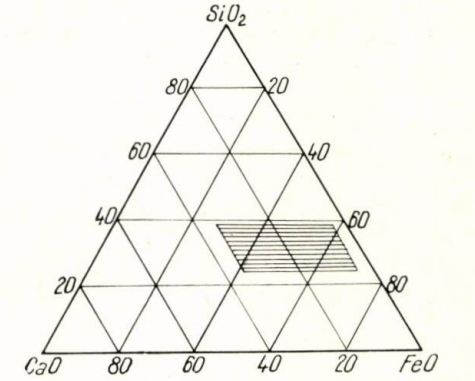


Fig. 2. Sistemul CaO—FeO—SiO_2 — Domeniul zgurelor din metalurgia Pb.

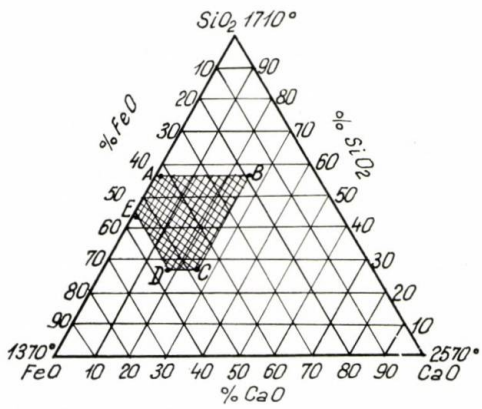


Fig. 3. Sistemul CaO—FeO—SiO_2 — Domeniul zgurelor de la topirea în suspensie.

chimică, proprietăți fizice (viscozitatea, greutatea specifică), condițiile de obținere și de decantare a zgurelor.

Echilibrele chimice din zgurele de la topirea în suspensie pot fi studiate pe baza sistemului ternar SiO_2—FeO—CaO, ele fiind încadrate în pentagonul ABCDE (fig. 3).

Prin experimentările efectuate în acest domeniu [3], s-a stabilit faptul că înlocuirea FeO cu CaO, la un conținut constant de SiO_2 și la creșterea conținutului de silice la un raport FeO: CaO = constant, se caracterizează prin micșorarea solubilității cuprului în zgură, conform constantei de echilibru al reacției de schimb:

$$(Cu_2O) = [Cu_2S]\frac{1}{K}\frac{(FeO)}{[FeS]}$$

Prin înlocuirea FeO cu CaO se micșorează microneomogenitatea topiturii, bogată în oxid de fier, ceea ce are ca efect slăbirea schimbului ionic prin limita interfazică. Prin creșterea conținutului de SiO_2 se mărește tensiunea interfazică și, ca urmare, se micșorează trecerea ionilor prin limita interfazică.

Pierderile de cupru în zgurele de la topirea în suspensie, determinate de trecerea cuprului din mată în zgură, sînt de natură electrochimică sau mecanică.

Cele de natură electrochimică se realizează:

— pe cale fizică (dizolvarea cuprului sub formă de sulfuri), cînd la limita interfazică trec în același sens (din mată în zgură) ionii Cu^{2+} și S^{2-}, conform reacțiilor:

$$\begin{aligned}[2\,Cu] - 4\,e &= (2\,Cu^{2+})\\ [S] + 2\,e &= (S^{2-})\end{aligned} \qquad (1)$$

— pe cale chimică (dizolvarea cuprului sub formă de combinații oxidice), cînd la limita interfazică trec în sensuri opuse cationii de Cu^{2+} (din mată în zgură) și Fe^{2+} (din zgură în mată), conform reacției de schimb:

$$[Cu_2S] + (FeO) \rightleftharpoons (Cu_2O) + [FeS] \qquad (2)$$

Pierderile de natură mecanică sînt determinate de antrenarea în zgură a particulelor fine de mată.

Conținutul de cupru antrenat în zgură pe cale fizică se mărește cu creșterea temperaturii. Din punctul de vedere al teoriei structrale a topiturilor [4], creșterea pierderilor pe cale fizică este favorizată de slăbirea legăturilor dintre particulele fazei de sulfură sau de metal prin intensificarea agitației termice a particulelor. În afară de aceasta, prin ridicarea temperaturii, structura topiturii de silicați devine mult mai afînată, prin formarea unui mare număr de goluri, ceea ce înlesnește migrarea cationilor fazei de sulfură sau de metal în locurile vacante din rețea de silicat topit.

Conținutul de cupru dizolvat în zgură, pe cale chimică, este determinat de variația constantei de echilibru a reacției de schimb în funcție de temperatură. Fierul trivalent care este prezent în zgură, în stare de echilibru, poate să producă dizolvarea metalului sau a sulfurii conform reacției:

$$[Me] + (Fe_3O_4) \rightleftharpoons (MeO) + 3\,(FeO) \qquad (3)$$

Creșterea capacității de oxidare a mediului gazos duce la mărirea conținutului de magnetită în zgură și în mată și, legat de aceasta, la creșterea rolului reacției (3) în procesul de dizolvare a componenților utili.

Forma principală a pierderilor mecanice de cupru în zgure o reprezintă particulele de mată antrenate mecanic, a căror prezență se explică prin: temperatura nu prea înaltă a cuptorului și gradul mic de supraîncălzire a produselor topirii, compoziția necorespunzătoare a zgurei, calitatea nesatisfăcătoare a fondanților utilizați, prezența sulfurii de zinc în șarjă, care împiedică o bună separare a zgurei de mată, formarea magnetitei care include o parte a sulfurilor de cupru.

Metode principale de prelucrare a zgurelor

În etapa actuală, pe plan mondial, numeroase cercetări în domeniul metalurgiei metalelor neferoase [5, 6, 7, 8] sînt axate pe stabilirea unor tehnologii care să permită valorificarea metalelor din aceste subproduse valoroase.

Sînt cunoscute și aplicate industrial, mai ales pentru zgurele din metalurgia plumbului și a zincului în principal, două procedee: Wältz și Füming.

În ultimul timp, literatura de specialitate prezintă numeroase variante ale acestor tehnologii și procedee noi pentru valorificarea metalelor neferoase din zgure, dintre care cele mai importante sînt: 1) *distilarea Zn și Pb din zgure în vid*, procedeu experimentat în U.R.S.S., obținîndu-se randamente de trecere a acestor două metale în gaze, în jur de 85—95%; 2) *prelucrarea electrotermică a zgurelor* din metalurgia plumbului și a zincului prin metoda cu carbid. Astfel, s-a reușit ca, 75% din Cu prezent să fie trecut în mată, 87% Pb și 90% Zn în praf, obținîndu-se 7% mată, 18% praf și 83% zgură, din greutatea încărcăturii; 3) *distilarea Zn și Pb din zguri în cuptoare rotative tubulare*, gradul de eliminare a zincului și plumbului fiind de peste 92%; 4) *topirea ciclonară*; 5) *procedee pirometalurgice de prelucrare a zgurelor prin clorurare.*

După cum s-a precizat, în zgure cuprul se găsește în cea mai mare parte sub formă de sulfuri, masa

principală a acestora fiind sub formă de incluziuni mecanice. Cuprul metalic se găsește foarte rar și în cantități neînsemnate. Nu s-a constatat întotdeauna prezența silicaților de cupru. Particulele de mată ce se află în zgură sub formă de incluziuni mecanice se deosebesc de particulele de praf și de masa principală a zgurei. Această deosebire se datorește reacției între mată și oxizii din zgură (mai ales între sulfura feroasă conținută în mată și magnetită). Dintre combinațiile cuprului prezente în zgure, doar sulfurile și, în anumite condiții, cuprul metalic, se pot separa prin flotație; ele conțin, însă, majoritatea cantității de cupru din zgure, ceea ce permite să se aprecieze că flotația este operația ce realizează o bună separare a acestuia.

Numeroase cercetări experimentale au dovedit că pentru a se separa de ceilalți componenți prin flotație, combinațiile cuprului din zgure (sulfurile) trebuie să aibă dimensiunile $\geqslant 50\ \mu$.

Prin variația condițiilor de solidificare a zgurelor în încercările experimentale de laborator, s-a stabilit că se poate obține structura dorită pentru recuperarea prin flotație a metalelor neferoase prezente, dacă vor fi luate în considerație o serie de factori, dintre care cei mai importanți sînt: proprietățile și compoziția zgurelor, condițiile de răcire, variația de volum în timpul solidificării, conductibilitatea termică, căldura specifică, căldura latentă de topire.

Viteza de răcire are o influență hotărîtoare asupra structurii cristaline a zgurei.

La viteze de răcire foarte mici se obține o structură cu granule mari. O dată cu creșterea vitezei de răcire, grăunții cristalini devin din ce în ce mai fini, iar la viteze foarte mari (de exemplu răcirea în apă), mărimea grăunților este de ordiniul micronilor.

La o viteză mare de răcire, frontul de cristalizare se deplasează succesiv de la peretele celei de turnare înspre partea centrală a topiturii. Astfel se creează o diferență mare de temperatură între zgura solidificată și zgura încă lichidă. În fiecare unitate de timp apare în volumul solidificat un număr mare de grupe mici de atomi care se depun pe fețele cristalelor în creștere, obținîndu-se o structură foarte fină.

La viteze mici, mult timp îndelungat, după începerea răcirii nu se produce solidificarea topiturii, în acest interval de timp fiind evacuată numai căldura de supraîncălzire a zgurei. După această perioadă, aproape în toată masa temperatura devine egală cu temperatura de solidificare. Formarea și creșterea cristalelor în tot volumul zgurei nu sunt posibile, deoarece în interiorul oalei de turnare nu există locuri cu o temperatură joasă, spre care să poată fi eliminată căldura latentă de solidificare. În timpul solidificării, diferența de temperatură între zgura lichidă și solidă la frontul de cristalizare este foarte mică ceea ce înseamnă că, în fiecare unitate de timp, în volumul de zgură solidificată, relativ puține grupe de molecule orientate sînt gata pentru cristalizare și pentru depunerea pe fețele în creștere.

Creșterea unui număr mic de cristale se poate produce în mai multe direcții; în aceste condiții se obține o structură cu grăunți mari.

Analizele mineralogice efectuate pe diferite zgure au arătat că în cazul zgurelor masive, răcite în aer sau în apă, dimensiunile sulfurilor de cupru sînt de circa 50 μ. Ținîndu-se seama de aceasta, s-a încercat să se rezolve problema determinării condițiilor de răcire a zgurei, astfel, încît grăunții combinațiilor de cupru să aibă dimensiunile necesare ($\geqslant 50\ \mu$) pentru a se separa de ceilalți constituenți prin flotație.

Bazat pe unele considerații termodinamice, privitoare la viteza de cristalizare și pe bilanțul termic al proceselor de cristalizare și de solidificare a zgurelor, s-a efectuat un calcul termotehnic de stabilire a ciclului optim de răcire a acestora [9].

Pentru un calcul aproximativ, se poate presupune că transmiterea căldurii se realizează în regim termic staționar; în aceste condiții, cantitatea de căldură cedată mediului exterior se calculează ținîndu-se seama de căldura cedată prin conductibilitate (prin pereții oalei) și prin radiație.

S-au calculat căldurile specifice ale zgurei la temperaturile de evacuare din cuptor (1 250°C) și de solidificare (950—1 000°C), și pe baza lor s-au determinat conținuturile calorice la temperaturile respective.

Căldura cedată prin radiație:

$$Q_r = 4{,}90\ \varepsilon_{ef}\left[A_g\left(\frac{T_p}{100}\right)^4 - \varepsilon_g\left(\frac{T_g}{100}\right)^4\right] S,\ \text{kcal/h}$$

unde:

ε_{ef} este factorul energetic de emisie efectiv al suprafeței;
ε_g — factorul energetic de emisie al gazului (atmosfera din vecinătatea oalei);
T_p — temperatura absolută a peretelui;
T_g — temperatura absolută a atmosferei vecină cu oala;
S — suprafața de contact oală — atmosferă.

Căldura cedată prin conductibilitate:

$$Q = \frac{t_{1m} - t_2}{\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2}} \cdot S,\ \text{kcal/mol}$$

unde:

t_{1m} este temperatura medie inițială a zgurei;
t_2 — temperatura peretelui exterior al oalei;
δ_1 — grosimea peretelui oalei;
δ_2 — grosimea stratului de zgură solidificată la contactul cu peretele rece al oalei;
λ_1, λ_2 — conductivitățile termice ale fontei, respectiv zgurei.

Timpul în care se produce răcirea și solidificarea zgurei:

$$t = \frac{Q_{\text{total}}}{Q_r + Q_c}$$

unde:

$$Q_{\text{total}} = Q_{\text{cedat}} + \lambda_{\text{top. zg.}}$$

Q_{cedat} este variația conținutului caloric al zgurei între temperaturile de evacuare și de solidificare;
$\lambda_{\text{top. zg.}}$ — căldura latentă de solidificare;
Q_r — căldura cedată prin reacția mediului înconjurător;
Q_c — căldura cedată prin conductibilitate.

Calculele efectuate au dus la concluzia că ciclul optim de răcire a zgurelor trebuie să cuprindă două perioade distincte:

— răcirea înceată, care să aibă loc de la temperatura de evacuare a zgurei din cuptor ($\approx$ 1300°C) pînă la temperatura de 900—950°C. Procesul de solidificare a zgurei, fiind un proces de trecere din starea lichidă în stare solidă, este legat de degajarea căldurii latente de cristalizare. Creșterea centrelor de cristalizare poate avea loc numai atunci cînd este satisfăcută condiția:

$$Q_{evac.} > Q_{sub.} + Q_{lat.} \text{ cristalizare};$$

— răcirea rapidă a zgurei în domeniul de temperaturi 900—20°C este necesară avîndu-se în vedere faptul că este posibil să apară cupru metalic, datorită desfășurării următoarelor reacții:

$$Cu_2S \rightarrow Cu + CuS \qquad (600—55°C)$$

$$Cu_2S + FeS = CuFeS_2 + Cu \qquad 55°C$$

$$2Cu_2S + 2FeS = Cu_2SFe_2S_3 + 2Cu \qquad 180°C$$

$$Cu_2S + Fe = FeS + 2Cu$$

Avîndu-se în vedere conținutul de metale neferoase din sterilul rezultat la flotația zgurelor, în cercetările efectuate s-a experimentat varianta procedeului Wältz și unul din procedeele bazate pe procesele de clorurare, care a necesitat peletizarea sterilului cu $CaCl_2$, $MgCl_2$, NaCl sau KCl, în vederea obținerii elementelor utile sub formă de cloruri.

a. Varianta procedeului Wältz este justificată prin faptul că prezintă o tehnologie simplă, permite utilizarea unei game largi de subproduse cu conținuturi variabile în elementele utile, realizînd în același timp randamente ridicate de eliminare a Pb și Zn.

Din datele experimentale obținute la prelucrarea sterilului prin această metodă, se constată că sînt realizate condițiile optime de eliminare a Zn și Pb (obținîndu-se randamente de eliminare a zincului și plumbului de peste 70%), cînd peletele au dimensiuni cuprinse între 3 și 5 mm.

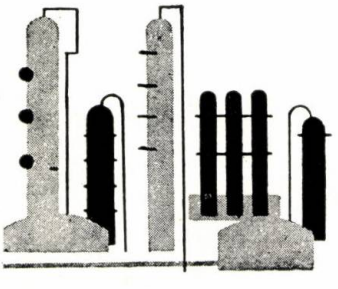
b. Al doilea procedeu experimentat, bazat pe clorurarea elementelor neferoase, se justifică prin faptul că se obțin randamente de eliminare a plumbului și zincului ridicate, tehnologia este ușor de condus, clorurile adăugate au un preț de cost scăzut și conținutul de cupru și de fier în materialul inițial este mic. Din datele experimentale obținute în fază de laborator se constată că randamentele maxime de eliminare a plumbului și zincului se realizează cu adaos de $CaCl_2$ la o granulație a peletelor de > 5 mm.

În concluzie, pe baza studiilor efectuate asupra diferitelor tipuri de zgure, se poate aprecia că acestea pot fi prelucrate rentabil în vederea recuperării metalelor neferoase.

Cercetările efectuate de acest colectiv justifică susținerea unui procedeu care impune ca primă fază flotația zgurei pentru colectarea Cu sub formă de concentrat, iar, ulterior, sterilul de flotație să fie prelucrat prin una dintre variantele: Wältz sau clorurare, în vederea recuperării plumbului și a zincului.

Bibliografie

1. Oprea, Fl. Teoria proceselor metalurgice pentru metalurgia neferoasă. Ed. didactică și pedagogică, București, 1966.
2. * * * I.S.P. Conferință 1963, Bristol — Anglia.
3. Smirnov, P. Metalurgia cuprului, cobaltului și nichelului, Metallurghizdat, 1964.
4. Oprea, Fl. și Țibea, V. Metalurgia nr. 2, 1968.
5. * * * Metode de prelucrare a prafului și a altor subproduse (volatile) din metalurgia metalelor neferoase. Patent U.R.S.S. 186681.
6. * * * Procedeu de extracție a metalelor utile din zgurile de haldă, de la topirea concentratelor cuproase în cuptor cu cuvă. Patent S.U.A. 3269831.
7. * * * Metoda de separare și de extracție a metalelor neferoase din subproduse și deșeuri. Patent R.F.G. 1185378.
8. * * * Cinetica volatilizării Zn, Pb și a citorva metale rare la prelucrarea prafurilor metalurgice prin metoda piroselecției. În: Țvetnie metali, nr. 11, 1963.
9. Altman, M. B., Lebedev, A. A., Cihpov M. V. Topirea și turnarea aliajelor metalelor neferoase, Moscova, 1963.



E. Pincovschi, Ana Zaharia şi L. Filipescu

EXTRACŢIA SULFULUI CU SOLVENŢI ORGANICI

Extracţia sulfului cu solvenţi organici a fost studiată şi practicată de mult timp [1, 2]. Treptat, procedeele de extracţie şi-au pierdut din importanţă, datorită, în special, costului relativ ridicat al majorităţii solvenţilor organici, precum şi condiţiilor speciale de lucru impuse de diversele caracteristici ale acestora, cum sînt: tensiunea de vapori ridicată, toxicitatea, inflamabilitatea etc.

În ultimul timp, ca urmare a perfecţionării utilajelor şi a tehnicii de lucru, problema extracţiei sulfului cu solvenţi a fost reactualizată [3—10]. Calculele tehnico-economice au arătat că procedeele de extracţie pot deveni rentabile în cazul în care se folosesc fie solvenţi relativ ieftini, cum sînt solvenţii petrolieri, fie solvenţi mai scumpi, însă cu o capacitate de extractie mare [9, 11, 12]. Capacitatea de extracţie a diverşilor solvenţi reiese din tabela 1*. Pentru comparaţie, solvenţii au fost prezentaţi în ordinea crescătoare a temperaturii de fierbere. Se constată că, dintre toţi solvenţii, sulfura de carbon are cea mai mare capacitate de dizolvare pentru sulf (50,1% la 46,2°C). La această temperatură solubilitatea sulfului în majoritatea solvenţilor este redusă.

Folosirea sulfurii de carbon este legată, însă, de o serie de inconveniente, datorită toxicităţii, inflamabilităţii şi tensiunii de vapori ridicate. În consecinţă, au fost experimentaţi diverşi solvenţi care să nu prezinte, pe cît posibil, inconvenientele menţionate. Majoritatea solvenţilor utilizaţi au, însă, capacităţi de dizolvare relativ reduse, chiar şi la temperaturi apropiate de temperatura lor de fierbere (tabela 1).

Rezultate bune au fost obţinute folosindu-se drept dizolvant al sulfului dimetildisulfura, care cu o capacitate de dizolvare comparabilă cu cea a sulfurii de carbon [8, 9]. Dimetildisulfura, însă, pe lîngă faptul că este aproximativ de cinci ori mai scumpă decît sulfura de carbon, prezintă şi inconvenietul formării, în procesul extracţiei a dimetiltrisulfurii **.

Date fiind dificultăţile legate de găsirea unor solvenţi ai sulfului cu caracteristici tehnico-economice satisfăcătoare, s-a propus şi s-a experimentat folosirea solvenţilor petrolieri, care, deşi au o capacitate de dizolvare relativ mică, sînt mai ieftini şi mai uşor de procurat [11, 12]. Apar, însă, o serie de neajunsuri de ordin tehnologic, legate de separarea emulsiei rezultate în procesul extracţiei.

Din cele arătate rezultă că problema alegerii unui solvent cu capacitate de dizolvare ridicată, care să corespundă şi sub aspectul criteriilor menţionate, nu şi-a găsit încă o rezolvare satisfăcătoare. Folosirea unor solvenţi ca toluenul, care îşi măresc considerabil capacitatea de dizolvare la temperatura de fierbere (tabela 1), nu constituie o soluţie tehnică acceptabilă, întrucît la temperatura de fierbere pierderile de solvent sînt maxime.

Încă cu mulţi ani în urmă s-a arătat că unele sisteme sulf-solvent prezintă o temperatură, denumită critică, la care sulful este miscibil cu solventul în orice proporţii [14]. Recent Scott a demonstrat [15], folosind premisele lui Tobolsky şi Eisenberg [16], că în diversele sisteme sulf-solvent pot apărea două temperaturi critice, una superioară şi alta inferioară *. Acest lucru a fost pus în evidenţă, pe cale experimentală, de Larkin şi colaboratorii [17]. Între aceste două temperaturi, miscibilitatea sulfului cu solventul este practic totală.

Temperaturile critice pot fi puse practic în evidenţă prin reprezentarea diagramelor de echilibru al sistemelor sulf-solvent. În acest mod s-a constatat că o serie de solvenţi, printre care şi cei aromatici, cum sînt benzenul, toluenul, xilenii, au temperatura critică superioară mai mare decît temperatura de fierbere (fig. 1) [1, 17]. Folosirea unor asemenea sisteme în scopul măririi solubilităţii sulfului este evident nerațională, datorită poziţiei temperaturii critice faţă de temperatura de fierbere.

Anumite grupe funcţionale pot modifica poziţia relativă a temperaturii critice faţă de temperatura de fierbere. Astfel, temperatura critică a anilinei (139°C) este considerabil mai mică decît temperatura de fierbere a acesteia (184°C). Totuşi, folosirea anilinei ca dizolvant al sulfului nu ar fi raţională, datorită, în special, valorii mari a temperaturii critice.

Pornind de la aceste considerente, autorii şi-au propus să analizeze comportarea compuşilor aromatici cloruraţi mai accesibili.

Experimental au fost determinate diagramele de echilibru al sistemelor sulf-clorbenzen (fig. 2) şi sulf-*o*-diclorbenzen (fig. 3). Acelaşi lucru a fost realizat folosindu-se şi un solvent clorurat alifatic, şi anume tetracloretanul (fig. 4).

---

* Solubilitatea sulfului în diferiţi solvenţi a fost determinată de autori. Concordanţa cu diversele date existente în literatură [13] este satisfăcătoare.

** Formarea dimetiltrisulfurii poate fi considerabil redusă prin adăugarea de fenol, *p*-nitrofenol sau acid benzoic.

* Din punct de vedere practic interesează, în special, temperatura critică superioară, care va fi notată cu t_{cr}.

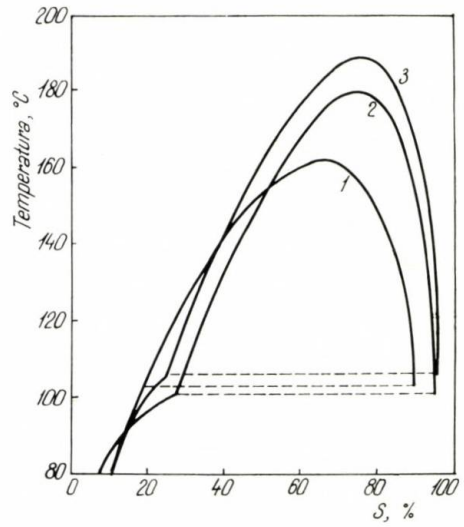


Fig. 1. Diagrame de echilibru ale sistemelor sulf-solvent:
1 — sulf-benzen; *2* — sulf-toluen; *3* — sulf-*p*-xilen.

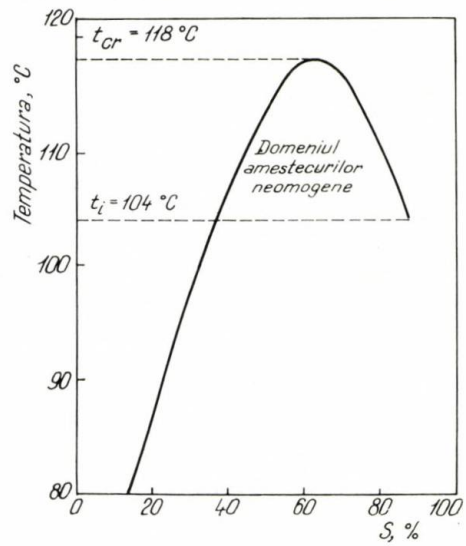


Fig. 2. Diagrama de echilibru al sistemului sulf-clorbenzen.

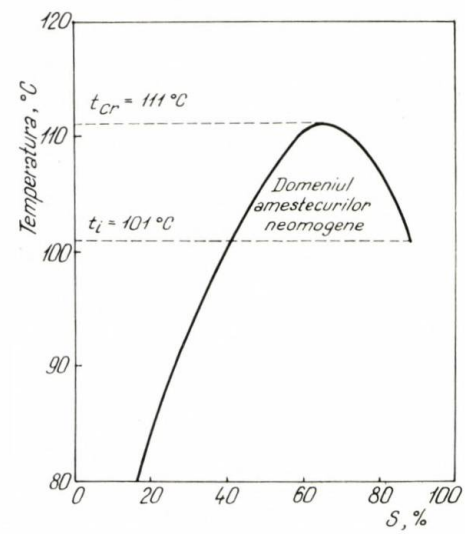


Fig. 3. Diagrama de echilibru al sistemului sulf-*o*-diclorbenzen.

Tabela 1

SOLUBILITATEA SULFULUI ÎN DIFERITI SOLVENTI

Solventul	T_f [°C] →	Solubilitatea, %													
		46,2	61,3	76,8	80,1	80,7	82,4	86,7	110,6	115,2	121	132,2	139,1	144,1	
1. Sulfura de carbon	46,2	50,1													
2. Cloroform	61,3	1,9	2,7												
3. Tetraclorura de carbon	76,8	1,7	2,2	4,2											
4. Benzen	80,1	3,8	5,4	8,6	9,8										
5. Ciclohexan	80,7	—	3,2	6,0	—	6,9									
6. Dicloretan	82,4	1,5	2,4	4,8	—	5,5	6,1								
7. Tricloretilen	86,7	—	4,8	7,7	—	8,8	9,4	11,7							
8. Toluen	110,6	—	4,8	6,8	—	7,6	8,7	10,1	31,1						
9. Piridina	115,2	—	5,5	8,9	—	—	10,1	13,3	20,1	24,2					
10. Tetracloretilena	121	—	1,8	2,3	—	—	—	3,1	12,0	16,8	26,0				
11. Clorbenzen	132,2	—	5,9	11,6	13,2	—	14,7	19,2	40,8	44,7	M*)	→			
12. *m*-xilen	139,1	—	5,3	7,9	8,2	—	8,9	10,2	24,1	—	—	—	31,4		
13. *o*-xilen	144,1	4,4	6,8	10,4	11,5	11,8	12,4	13,05	20,0	21,5	23,6	27,4	30,0	33,6	
14. Tetracloretan	145,9	—	3,8	6,0	6,7	—	7,1	8,2	24,5	—	—	44,9	M	→	
15. *o*-Diclorbenzen	174	—	7,5	12,5	13,6	13,8	15,1	20,1	—	—	M	—	—	→	
16. Anilina	184	—	—	—	—	—	—	18,0	28,7	—	38,0	46,8	M	→	

*) Miscibilitate totală.

Din analiza diagramelor de echilibru (fig. 1—4) rezultă următoarele:

1. Derivaţii cloruraţi ai benzenului au temperatura critică (t_{cr}) mai mică decît temperatura de fierbere (t_f) a solventului.

2. Temperatura critică scade cu creşterea numărului atomilor de clor în moleculă. Astfel, în sistemul sulf-benzen, $t_{cr} = 163°C$ scăzînd la 118°C în cazul clorbenzenului şi, respectiv, la 111°C în cazul *o*-diclorbenzenului. Pe măsura scăderii temperaturii critice capacitatea de dizolvare a solvenţilor creşte.

3. Deşi temperatura de topire a sulfului este de 118,9°C *, sulful ca fază lichidă apare la o temperatură (t_i) mult mai coborîtă, şi anume la 104°C în cazul sistemului sulf-clorbenzen, respectiv 101°C în cazul sulf-*o*-diclorbenzen (fig. 2 şi 3).

Rezultă că prin folosirea derivaţilor cloruraţi ai benzenului solubilitatea sulfului poate fi considerabil mărită. Astfel, la 104°C clorbenzenul poate dizolva aproximativ 89% sulf. Aceeaşi proporţie de sulf se dizolvă în *o*-diclorbenzen la 101°C. Această capacitate de solubilizare depăşeşte considerabil capacităţile de solubilizare ale altor solvenţi în condiţii de presiune şi temperatură similare (tabela 1). Prin ridicarea temperaturii la 118°C, în cazul clorbenzenului, respectiv la 111°C, în cazul *o*-diclorbenzenului, solubilitatea sulfului poate fi mărită practic nelimitat, cei doi componenţi ai sistemului devenind complet miscibili în orice proporţie.

Pentru a se vedea comparativ modul de comportare a derivaţilor cloruraţi alifatici, autorii şi-au propus experimentarea sistemelor sulf-dicloretan şi sulf-tetracloretan. Deoarece, însă, temperatura de fierbere a dicloretanului (82,4°C) este mult mai mică decît temperatura de topire a sulfului (118,9°C), determinările trebuie efectuate la presiuni superioare presiunii atmosferice, ceea ce face ca datele să nu poată fi comparate, condiţiile de lucru nefiind similare. Un asemenea sistem este mai puţin interesant din punct de vedere practic**. De aceea, s-a construit diagrama de echilibru doar pentru sistemul sulf-tetracloretan. Se constată că şi în acest caz temperatura critică este inferioară temperaturii de fierbere.

Conform teoriei solubilităţii, propuse de Hildebrandt şi Scott [18], temperaturile critice depind de coeficienţii de solubilitate reciprocă a solventului α_0 şi sulfului α_S. Scriind solventii analizaţi în ordinea crescîndă a coeficienţilor de solubilitate, definiţi de Scott, precum şi temperaturile critice ale acestora, se constată că temperatura critică creşte cu scăderea coeficientului de solubilitate, neînregistrîndu-se, în cazurile studiate, nici o abatere de la această regulă (tabela 2). Rezultă de aici că temperatura critică poate constitui, într-o primă aproximaţie, o măsură a capacităţii de dizolvare a solvenţilor.

În tabela 2 sînt prezentate, în afară de valorile caracteristice α_0 şi t_{cr}, momentul de dipol şi volumele molare ale solvenţilor [17, 19, 20]. Din compararea acestor valori reiese că ultimii doi parametri nu pot fi folosiţi drept criterii la aprecierea capacităţii de dizolvare a sulfului.

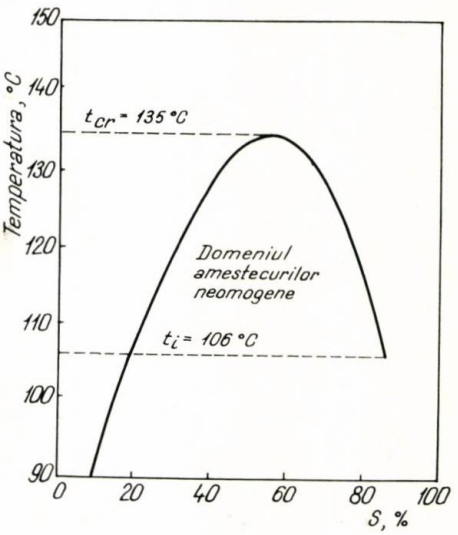


Fig. 4. Diagrama de echilibru al sistemului sulf-tetracloretan.

În literatura de specialitate există o serie de date referitoare la o altă categorie de solvenţi ai sulfului, caracterizaţi, de asemenea, printr-o temperatură critică mai mică decît temperatura de fierbere. Este vorba de solvenţi solizi, cu temperaturi de fierbere considerabil mai mari în comparaţie cu majoritatea solvenţilor lichizi.

În tabela 3 sînt prezentaţi cîţiva dintre parametrii caracteristici ai principalilor solvenţi solizi ai sulfului.

Tabela 2

PARAMETRII CARACTERISTICI AI CÎTORVA SOLVENŢI AI SULFULUI

Solventul	Coeficient de solubilitate, α_0	Temperatura de fierbere, t_f°C	Temperatura critică, t_{cr}°C	Moment dipol, Debye	Volum molar, cm³
Sulfura de carbon *	10,0	46,2	—	0,0	61
o-Diclorbenzenul	9,6	174	111	2,25	113,1
Clorbenzenul	9,5	132	118	1,56	101,8
Tetracloretanul	—	145,9	136	1,85	104,9
Anilina	9,4	184	139	1,51	91,1
Benzenul	9,2	80,1	163	0,0	89
o-Xilenul	9,0	144,1	164	0,62	121
Toluenul	8,9	110,5	180	0,39	107

* Temperatura critică a sistemului sulf-sulfură de carbon nu a putut fi pusă în evidenţă.

* $S_{(monoclinic)} \xrightarrow{188,9°C} S_{(topit)}$; $S_{(rombic)} \xrightarrow{112,8°C} S_{(topit)}$ [13].

** Din motive similare nu au putut fi comparate nici sistemele sulf-tetracloretilenă şi sulf-tricloretilenă, datorită temperaturii de fierbere relativ coborîte a tricloretilenei (86,7°C).

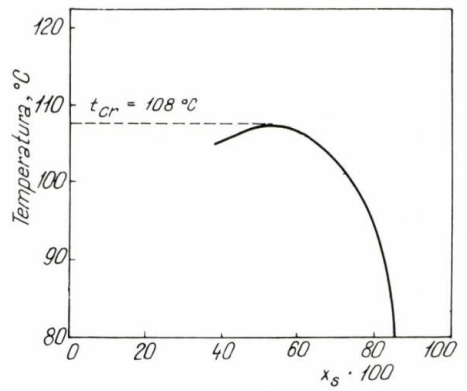


Fig. 5. Diagrama de echilibru al sistemului sulf-difenil.

Tabela 3

PARAMETRII CARACTERISTICI AI CÎTORVA SOLVENȚI SOLIZI AI SULFULUI

Solventul	Coeficient de solubilitate, α_0	Temperatura de fierbere t_f, °C	Temperatura critică, t_{cr}, °C	Temperatura de topire, °C
Naftalenul *	10,2	218	—	80,3
Difenilul	10,0	254,9	108	70,5
Trifenilmetanul	9,4	360	151	92,5

* Temperatura critică a sistemului sulf-naftalen nu a putut fi pusă în evidență.

Se constată faptul că temperatura critică a sistemului sulf-difenil este de numai 108°C. Din diagrama de echilibru al sistemului, determinată de Larkin și colaboratorii (fig. 5), rezultă că difenilul prezintă o capacitate mare de dizolvare a sulfului, chiar și la temperaturi relativ mici (la 80°C se dizolvă 85% sulf), neatinsă de nici unul dintre solvenții lichizi în aceleași condiții de temperatură și de presiune (tabela 1). Datorită, însă, difficultăților care apar în separarea ulterioară a fazelor, acest avantaj este sensibil diminuat.

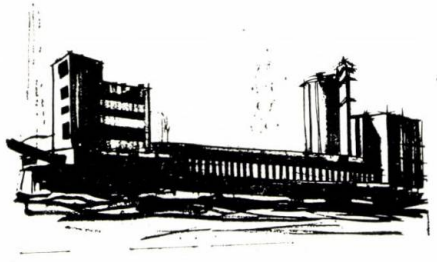
Concluzii

S-au determinat diagramele de echilibru al cîtorva sisteme sulf-solvent, folosindu-se derivații clorurați ai benzenului și etanului, pornindu-se de la considerentul că, prin introducerea clorului în moleculă, temperatura critică a sistemului se modifică. Acest lucru s-a verificat experimental.

Din compararea datelor obtinute cu cele existente pentru alte sisteme, a reieșit că capacitatea de solubilizare poate fi caracterizată în mod univoc pe baza temperaturii critice a sistemului sulf-solvent, și anume: capacitatea de solubilizare crește cu scăderea temperaturii critice.

Bibliografie

1. Gemmelaro, G. C. În: Bol. Min. Soc. Nac. Mineria **52,** 1940, p. 484.
2. Hildebrand, J. H. și Jenks, C. A. În: J. Amer. Soc. **42,** 1921, p. 453.
3. Garbato, C. și Giammarco, G. Brevet italian 579994, 1958.
4. Bischoff, G. Patent R.F.G. 1131192, 1962.
5. Pintsch Bamag, A. G. Brevet R.F.G., 1026733, 1958.
6. * * * American Sulphur Refining Co, Brevet S.U.A., 858056, 1957.
7. * * * Brevet polonez, 44572, 1961.
8. * * * În: Sulphur, nr. 35, 1961, p. 35.
9. Genin, G. În: Ind. Chim. et Phosphate, nr. 548, 1963, p. 89.
10. Pincovschi, E. Tehnologia acidului sulfuric și a compușilor intermediari, Ed. tehnică, București, 1967, p. 63.
11. * * * Brevet italian 631942, 1962.
12. * * * Brevet românesc 37787, 1945.
13. * * * Texas Gulf Sulphur Co, Facts about Sulphur, New York, 1958, p. 41.
14. Jacek, W. În: Rocz. Chem. **2,** 1926, p. 501.
15. Scott, R. L. În: Phys. Chem. **69,** 1965, p. 261.
16. Tobolsky, A. V. și Eisenberg, A. În: J. Am. Chem. Soc., **81,** 1959, p. 780.
17. Larkin, J. A., Katz, J. și Scott, R. L. În: J. Phys. Chem., **69,** 1965, p. 352.
18. Hildebrand, J. H., Scott, R. L. Solubility of Nonelectrolytes Reinhold Publishing Corp., New York, 1950, p. 258.
19. Maryott, A. A. și Smith, R. E. Table of Dielectric Constants of Pure Liquids, National Bureau of Standards, Circular **514,** 1951.
20. Francis, A. W. Advances in Chemistry Series nr. 31, Am. Chem. Soc., Washington D.C. 1961.



D. Lupu și Gh. Vericeanu

PROCEDEU PENTRU DESALINIZAREA APEI DE MARE

Între anii 1960 și 1970 au avut loc mai multe consfătuiri speciale, dintre care un rol deosebit în acest domeniu l-a avut Simpozionul Internațional privind demineralizarea apei de mare, din 1960 (Washington, 1—6 oct. 1965) [1]. La aceste consfătuiri s-au făcut cunoscute mai multe procedee de obținere a apei desalinizate din apa mărilor și a oceanelor.

Pînă în prezent, se cunosc următoarele procedee tehnice de obținere a apei demineralizate din apele marine [2].

Distilarea cu mai multe trepte, distilarea prin detentă (vaporizare instantanee) în mai multe trepte, distilarea prin vaporizare, folosind o instalație generatoare de energie prin mici diferențe de temperatură, distilarea supercritică [3], distilarea solară, distilarea prin comprimarea vaporilor (termocompresiune), osmoza inversată (ultrafiltrare), electrodializa cu membrane selective, separația osmionică, rășinile schimbătoare de ioni, extracția cu solvenți și procedeul prin înghețare.

Obținerea apei demineralizate prin înghețare prezintă o serie de avantaje față de celelalte procedee, și anume:

— se pot utiliza instalații simple și ieftine;

— se evită formarea crustei pe pereții conductelor și a rezervoarelor;

— consumul de electricitate este mult mai mic în raport cu cel al celorlalte procedee;

— datorită compoziției sale, apa obținută prin acest procedeu poate fi utilizată atît în procesele industriale, în agricultură, pentru irigații, cît și ca apă potabilă.

Acest procedeu a fost experimentat din 1953 în S.U.A. Instalația este alcătuită dintr-un turn de spălare în contracurent, care recurge la un ciclu de înghețare directă, vaporii de apă alcătuind chiar ei agentul principal de răcire. Nu se cunosc detalii tehnologice.

Recent (în 1965) în Israel a intrat în funcțiune o instalație bazată pe procedeul de înghețare instantanee, elaborat de inginerul Zarchim.

În U.R.S.S., în zona arctică, se utilizează pentru desalinizarea apei de mare procedeul de înghețare naturală.

Cu ajutorul stațiilor-pilot construite în acest sens, pînă în prezent, s-a calculat că pentru 100 t apă consumul de electricitate este de 40kWh. În raport cu prețul unui kWh tona de gheață desărată costă între 6 și 40 lei. Prin urmare procedeul este avantajos pentru țările care dispun de un potențial ieftin de energie electrică.

Sistemul preconizat în lucrarea de față și experimentat la nivel de laborator este o variantă a procedeului de obținere a apei demineralizate avînd la bază congelarea zonară. Originalitatea procedeului constă în utilizarea unui tip de celulă, construită pe baza legii lui D. Bernoulli:

$$\left(\frac{P_1}{\gamma} + h_1\right) + \frac{V_1^2}{29} = \left(\frac{P_2}{\gamma} + h_2 + h_r\right) + \frac{V_2^2}{29}$$

și a legii repartiției: $\frac{C_S}{C_2} = K$ respectiv $C_1 = C_0 (1 - S)^{k-1}$, cu care se poate realiza o demineralizare avansată a apei de mare (sub 1g/l).

Pe baza datelor experimentale obținute în laborator s-a concretizat că rezultatele cele mai bune se obțin atunci cînd se lucrează în regim nestaționar, utilizînd o celulă de tip *b* (fig. 1).

Utilizarea celulei de tip *a*, cu regim staționar, nu permite obținerea unui bloc de apă solidă demineralizată, datorită difuziei lichidului în straturile de gheață. Blocul de gheață separat de stratul lichid este afînat, conținînd cu 10—15% săruri mai puțin decît apa inițială. Pentru eliminarea unei alte cantități de săruri, gheața trebuie topită și resupusă procesului de congelare zonară. După 4—5 operații de acest gen se obține apă demineralizată, cu un conținut de 0,8—1,2 g/l de săruri. În consecință, această variantă este neavantajoasă, deoarece numărul mare de operații congelare-decongelare implică un debit mare de apă și, ca atare, un consum mare de energie.

Utilizarea celulei de tip *b* asigură eliminarea dezavantajelor arătate în cazul precedent, fiind sufi-

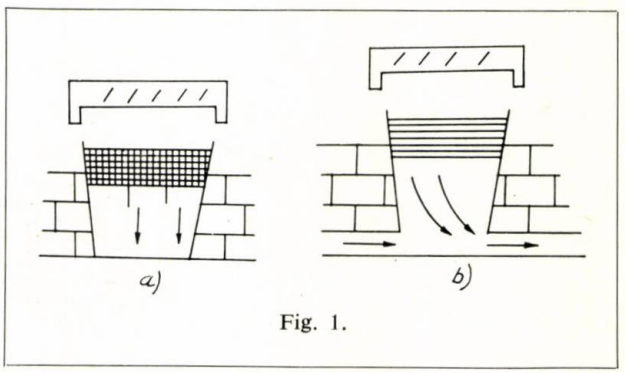


Fig. 1.

cientă o singură operație de congelare pentru obținerea apei demineralizate pînă la o concentrație de 0,8—1g/l săruri. Sărurile eliminate din straturile de apă congelată sînt antrenate de curentul lichid, care circulă cu viteză mică (2 m/min), pe la partea inferioară, ceea ce asigură o concentrație aproape constantă a zonei lichide din celula respectivă. Asemenea celule pot fi ansamblate într-un sistem industrial, așa după cum se observă în figura 3.

Partea experimentală

a. *Determinarea conținutului de săruri*

Au fost colectate mai multe probe de apă de mare (zona portul Constanța). Prin metode volumetrice și gravimetrice s-a determinat conținutul de săruri și de materii organice pentru 1 l apă de mare. Experientele au fost efectuate după ce probele de apă au fost lăsate în repaus pentru limpezire și apoi supuse filtrării. În medie, 1 l apă de mare conține 17 g/l, înainte de congelare și 1 g/l, după demineralizare, datele fiind înscrise în tabela 1.

Tabela 1

CONȚINUTUL DE SĂRURI ÎN APA ANALIZATĂ

Substanțe	Inițial, g/l	După decongelare
Na Cl	13	0,79
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1,5	0,03
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	1,083	0,01
KCl	0,333	urme
$CaSO_4 \cdot 2H_2O \cdot Ca(HCO_3)_2$ etc.	0,89	0,09
Organice	0,2	0,07

Datele privind conținutul de săruri pentru 1 l apă de mare inițială sînt în concordanță cu cele indicate în literatura de specialitate [4], adică o concentrație de 1,7% săruri, iar conținutul de săruri al apei demineralizate corespunde concentrației unei ape potabile.

b. *Determinarea temperaturii optime de congelare*

Temperatura optimă de congelare a apei de mare cu eliminarea sărurilor în zona lichidă se poate stabili din diagrama de faze (fig. 2), care este întocmită pe baza datelor înscrise în tabelele 2 și 3, respectiv pe baza dependenței separării cristalelor de gheață la o anumită temperatură, în raport cu concentrația

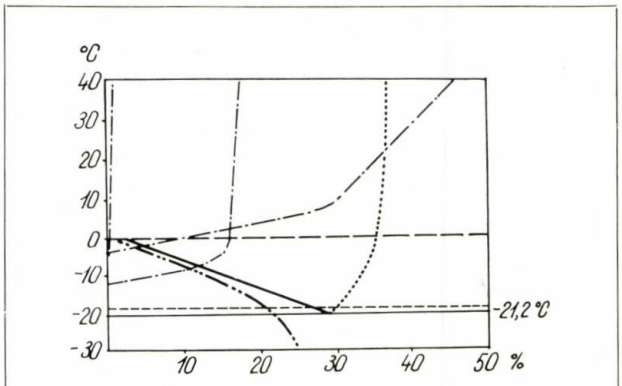


Fig. 2. Diagramă de faze. Curbele sistemelor săruri anorganice — apă:
—— curba de separare a gheții (dependentă de concentrația în NaCl); — · · — · · — curba de separare a gheții (dependentă de concentrația în $MgCl_2$); — · — · — · — curbele corespunzătoare separării sulfaților și bicarbonaților; ..... curba de separare a NaCl.

Tabela 2

DEPENDENȚA CONGELĂRII APEI ÎN RAPORT CU CONCENTRAȚIA UNOR SĂRURI ANORGANICE

Substanță dizolvată în 100 g apă	Temperatura de congelare a apei, °C							
	−5	−10	−15	−20	−25	−30	−35	−40
NaCl	8,3	16	22,8	23,5	—	—	—	—
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	7,5	13,2	17,5	21	23,5	25,6	—	—

de săruri, și a dependenței separării excesului de săruri din apă în raport cu temperatura.

Din examinarea datelor din tabelele 2 și 3 rezultă că pe măsură ce crește concentrația soluțiilor de NaCl, $MgCl_2$ etc., temperatura de solidificare scade, avînd drept consecință o creștere a viscozității acestor soluții și o micșorare a conductivității lor termice.

Examinînd diagrama de faze din figura 2 se desprinde concluzia că: pe măsură ce crește concentrația sării în apă, punctul de congelare scade pînă la un minim (punct criohidric). Pentru NaCl p.c. este de —21,2°C, corespunzător concentrației de 29%, iar pentru $MgCl_2$ de —30°C, corespunzător concentrației de 25,6%, după care începe să crească din nou. Tot astfel și în cazul soluțiilor de $MgSO_4$, Ca_2SO_4 etc.

În consecință, pentru ape naturale (apele lacurilor, ale mărilor) cu un conținut de peste 22% săruri, nu este avantajos să se aplice procedeul de congelare zonară în scopul demineralizării.

Tabela 3

DEPENDENȚA SEPARĂRII EXCESULUI DE SĂRURI ÎN RAPORT CU TEMPERATURA

Cantitatea maximă de substanță dizolvată în 100 g apă	Temperatura la care se separă excesul de substanță, °C								
	−20	−15	−10	−5	0	10	20	30	40
NaCl	28,8	31,2	32,5	34,4	35,7	35,8	36	36,8	36,6
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	—	—	—	—	8,3	30,9	35,5	40,8	45,6
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	—	—	—	—	0,176	0,193	0,201	0,209	0,2097
$Ca(HCO_3)_2$	—	—	6,2	14,5	16,16	16,28	16,60	—	17,05

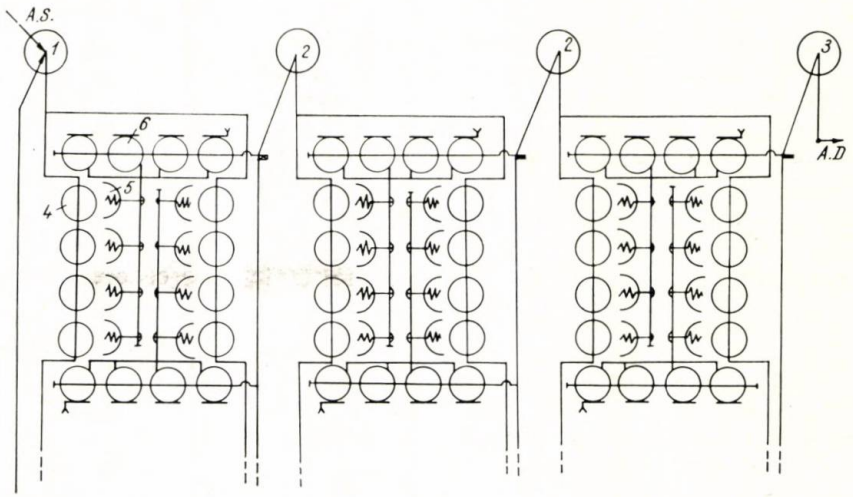


Fig. 3. Secțiune în schema instalației pentru desalinizarea apei: *1* — bazin de sedimentare; *2* — bazin de colectare; *3*— bazin cu apă desalinizată; *4* — celule pentru desalinizare; *5* — dispozitiv cu agent de răcire; *6*—rezervoare de alimentare.

Cum însă apa din Marea Neagră conține de 17 ori mai puține săruri în raport cu punctul criohidric al soluțiilor de NaCl și de $MgCl_2$, procedeul congelării zonare poate fi aplicat cu succes.

Din diagrama de faze se observă că la o concentrație de aproximativ 2% săruri, temperatura optimă de congelare (respectiv de separare a cristalelor de gheață) este de —3 pînă la —4°C. Totuși, pentru ca straturile de gheață să fie mai compacte și mai demineralizate și, de asemenea, pentru ca procesul să aibă loc într-un timp mai scurt este indicat să se lucreze la temperaturi cuprinse între — 8 și —10°C.

c. *Stabilirea timpului optim de congelare*

Timpul de congelare este direct dependent de concentrația în săruri a apei supuse demineralizării, precum și de temperatura cu care intră apa în celulă. O concentrație mare de săruri (de 10—15%) și o temperatură ridicată (de peste 15°C) a apei atrag după sine un timp îndelungat pentru congelare și invers: pentru o concentrație mică (sub 5% săruri) și o temperatură scăzută (sub 8°C), timpul de congelare va fi mai scurt.

Luarea în considerare a concentrației apei și a temperaturii sale inițiale prezintă o importanță deosebită pentru procesul demineralizării apei de mare prin înghețare.

Concentrația și temperatura sînt principalii parametri variabili ai procesului de care depinde direct timpul de congelare și în consecință consumul de energie.

Deoarece procesul de congelare a apei se realizează succesiv, în straturi de sus în jos, avînd loc totodată și o variație a concentrației și a temperaturii în straturile respective, pentru calcularea timpului optim de congelare s-au adoptat următoarele notații:

$\theta_1, \theta_2 \ldots \theta_n$ — timpul de congelare a straturilor 1, 2 ... n;

$g_1, g_2 \ldots g_n$ — gradul desalinizării după congelarea straturilor 1, 2...n;

$t_1, t_2 \ldots t_n$ — temperatura inițială a straturilor 1, 2 ... n.

Dacă se pune condiția ca pentru o zonă congelată compusă din n' straturi timpul total θ de solidificare să fie minim, atunci derivatele parțiale ale lui θ în raport cu cele două variabile g și t vor fi nule:

$$\frac{\partial\theta}{\partial g_1} = \frac{\partial\theta}{\partial g_2} = \ldots \frac{\partial\theta}{\partial g_n} = \frac{\partial\theta}{\partial t_1} = \frac{\partial\theta}{\partial t_2} = \ldots \frac{\partial\theta}{\partial t_n} = 0. \quad (1)$$

Cum însă timpul de congelare din fiecare strat este dependent de g și t, rezultă că începînd cu congelarea celui de-al doilea strat, timpul de solidificare va depinde și de gradul demineralizării din stratul precedent. În consecință, calculul diferențial conduce la relațiile:

$$d\theta_1 = \frac{\partial\theta_1}{\partial g_0} dg_0 + \frac{\partial\theta_1}{\partial g_1} dg_1 + \frac{\partial\theta_1}{\partial t_1} dt_1$$

$$d\theta_2 = \frac{\partial\theta_2}{\partial g_1} dg_1 + \frac{\partial\theta_2}{\partial g_2} dg_2 + \frac{\partial\theta_2}{\partial t_2} dt_2 \quad (2)$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$d\theta_n = \frac{\partial\theta_n}{\partial g_{n-1}} dg_{n-1} + \frac{\partial\theta_n}{\partial g_n} dg_n + \frac{\partial\theta_n}{\partial t_n} dt_n.$$

După efectuarea calculelor, respectiv după integrare și însumare se obține valoarea timpului minim total θ de congelare a unei zone de apă demineralizată.

În aceste calcule s-a presupus că atît temperatura agentului de răcire, cît și distanța de la acesta la suprafața celulei sînt constante. De exemplu, lucrînd cu o celulă al cărei volum a fost de 3 l, pentru obținerea unui litru de apă congelată, cu 0,9 g/l săruri, din apa de mare cu o temperatură inițială de 19,6°C, timpul de congelare a fost de aproximativ 45 min. Efectuînd aceeași experiență cu apă a cărei temperatură inițială a fost de 6°C, timpul de congelare a unui litru de apă a fost de aproximativ 12 min.

Agentul de răcire a fost amestec de gheață — $CaCl_2 \cdot 7H_2O$, a cărui temperatură a fost menținută în jurul a —45°C.

d. *Determinarea gradului demineralizării*

Pentru calcularea concentrației de săruri din straturile congelate și, în consecință, a gradului demineralizării apei, se aplică relația:

$$C_s = KC_0 (1 - S)^{k-1}, \quad (3)$$

rezultată din legea repartiției între faze $\frac{C_s}{C_l} = K$, iar pentru calcularea concentrației de săruri în fază lichidă se aplică relația:

$$C_l = C_0 (1 - S)^{k-1}, \quad (4)$$

în care:

C_0 este concentrația inițială a apei supusă demineralizării;

$S = \frac{V}{V_0}$ — cantitatea de apă congelată sau demineralizată.

De exemplu, dacă se supune congelării 1 l de apă de mare cu $C_0 = 17$ g/l, din care să se obțină apă reziduală cu $C_l = 50$g/l, cantitatea de apă congelată va fi:

$$\lg (1 - S) = \frac{\lg C_0/C_l}{1 - K}$$

și, deci, $S = 0{,}650$ l apă demineralizată, adică un randament al demineralizării de 65%.

Apa reziduală cu un conținut de 50 g săruri la litru (aproximativ 5%) poate fi din nou supusă congelării, întrucît se încadrează în condițiile stabilite din studiul diagramei de faze din figura 2.

Practic însă este indicat ca o celulă să funcționeze cu un randament de cel mult 40%. Aceasta, datorită faptului că pe măsură ce crește grosimea zonei congelate gradientul termic crește, avînd drept consecință un consum mai mare de energie. De aceea, apa reziduală din prima celulă va fi trecută în celula următoare, unde va fi supusă unui nou proces de congelare etc. (după cum se observă din secțiunea schemei instalației din figura 3), pînă cînd apa ce circulă pe la partea inferioară a celulelor va atinge în final o concentrație de cel mult 15% săruri. O asemenea apă reziduală va fi folosită pentru prerăcirea apei inițiale, economisindu-se astfel o mare cantitate de energie.

★

Autorii consideră că această variantă de obținere a apei demineralizate, prin procedeul înghețării zonare, poate avea aplicații și în domeniul prelucrării unor ape industriale în scopul recuperării unor substanțe solide solubile sau lichide miscibile cu apa. Procedeul nu poate fi însă aplicat în cazul apelor cu conținut de gaze nocive (H_2S, PH_3, HCl Cl_2 etc.), datorită formării clatraților.

Bibliografie

1. * * * Water Desalination in Developing Countries, În: UNP, **64**, II B 5.
2. * * * În: L'Eau, **1**, 1966, p. **21**.
3. Furon, R. Le problème de l'eau dans le monde. Paris, 1963, p. 224.
4. Nenițescu, C. D., Chimie generală. Ed. tehnică, București, 1963, p. 668.
5. * * * În: Rib. hoz. U.R.S.S., **22**, 1957, p. 70.
6. * * * În: Rev. Prod. Froid, Franța, **244**, 1966, p. 34.
7. * * * În: Rev. Prod. Froid., Franța, **147**, 1957, p. 40.
8. * * * În: Holodilnaia teh. U.R.S.S. **44**, 12, 1967, p. 18.
9. * * * În: Holodilnaia teh. U.R.S.S. **45**, nr. 1, 1968, p. 4.
10. * * * În: Informations UNESCO, **3**, 1966, p. 178.
11. Fischbeck, K. În Chimie et Ind., **79**, 1958, p. 563.
12. Kervran, L. În: L'Eau, **42**, 1960, p. 98.
13. Gomella, C. În: L'Eau, **43**, 1961, p. 301.
14. Colas, R. În: L'Eau, **8**, 1962, p. 205.

Fr. Gothard

Analiza prin metoda Tao a consistenței termodinamice a unor date de echilibru lichid-vapori pentru sisteme similare*

Una dintre metodele propuse de L. C. Tao pentru analiza consistenței termodinamice a datelor de echilibru lichid — vapori [1], bazată pe relații deduse din ecuațiile Gibbs-Duhem generalizate, folosește în cazul sistemelor binare, în condiții izobare, relația:

$$\frac{x_1 - y_1}{y_1 \cdot y_2} \cdot \frac{dy}{dT} = \frac{\Delta H - \Delta H^*}{R \cdot T^2} \quad \cdots \quad (1)$$

scrisă pentru testuri integrale sub forma:

$$\int_{y_1'}^{y_1''} \frac{x_1 - y_1}{y_1 \cdot y_2} \cdot dy = \int_{T'}^{T''} \frac{\Delta H - \Delta H^*}{R \cdot T^2} \cdot dT \quad \cdots \quad (2)$$

În lipsa datelor pentru ΔH, la punctul de fierbere se recomandă evaluarea diferențelor de entalpie pe baza relației (1), din datele de echilibru cunoscute pentru un sistem similar, definit ca un sistem care diferă de cel analizat numai printr-un singur component, înlocuit cu altul din aceeași serie omoloagă. Pentru sistemele similare astfel definite, se admite că funcția:

$$\delta = \Delta H - \Sigma y_i \cdot \Delta H_i^0 \quad \cdots \quad (3)$$

are aceeași valoare pentru aceeași compoziție a fazei vapori. În afară de evitarea restricției la condiții izoterm-izobare nerealizabile în cazuri în care interesează practic, metoda prezintă totodată avantajul de a furniza valorile pentru diferențele de entalpie necesare la calculul separării componenților respectivi, prin metodele bazate pe diagramele entalpie-compoziție.

În lucrarea citată [1], Tao exemplifică aplicarea metodei la analiza consistenței termodinamice a datelor de echilibru în cazul sistemului *n*-pentan — benzen după Myers [2], folosind pentru calculul diferențelor de entalpie datele de echilibru pentru sistemul *n*-hexan — benzen publicate de același autor. Deși testurile integrale de consistență dau pentru raportul dintre partea dreaptă a ecuației (2), notată cu I_T, și partea din stînga, notată cu I_y, valoarea 0,973 considerată ca satisfăcătoare, se remarcă discordanța relativ mare dintre cele două părți ale ecuației în limite de integrare de cîte 0,1 fr. mol., în domeniul concentrațiilor mai mari de $y_1 = 0{,}7$ fr. mol., la care $I_T \ll I_y$ [1].

Analiza consistenței termodinamice a datelor de echilibru pentru sistemele respective prezintă un interes în sine, datorită faptului că au fost publicate mai multe serii de date de echilibru pentru aceste sisteme, care au dus la concluzii diferite cu privire la posibilitățile de separare a componenților prin rectificare [2—8], iar acești componenți prezintă o importanță practică deosebită. Astfel, datele pentru sistemul *n*-hexan — benzen din care au fost calculate diferențele de entalpie în lucrarea [1] duc la concluzia că sistemul nu formează azeotrop la presiune normală [2], deși, atît din lucrări mai vechi [3], cît și din studiul publicat în 1960 [4], rezultă cu certitudine formarea azeotropului cu p.f. = 68,7°C, conținînd $4 \pm 0{,}5\%$ benzen. Formarea acestui azeotrop a fost confirmată apoi și prin studiul de echilibru publicat de Brzostovski [5], folosind o metodă analitică radiochimică foarte precisă (p.f. = 68,74°C). Datele de echilibru menționate [4] și formarea azeotropului la presiune normală au fost verificate prin comporarea rezultatelor unor separări realizate în coloane de mare eficacitate cu rezultatele calculului separării bazat pe datele de echilibru corelate [6—8]. Deoarece aceste date diferă de cele folosite în lucrarea [1], tocmai în domeniul concentrațiilor mari de *n*-hexan, în care se constată abateri de la criteriul de consistență $I_l = I_y$ al datelor pentru sistemul *n*-pentan — benzen după Myers [2], datele verificate [4] au fost folosite pentru calculul unei noi funcții δ (relația 3). Aceasta a fost apoi folosită pentru verificarea consistenței termodinamice a datelor pentru sistemul *n*-pentan-benzen după Myers [2] și a unor date de echilibru care sînt prezentate în această lucrare. Pe baza rezultatelor obținute se fac unele observații privitoare la metoda de verificare a consistenței datelor sistemelor similare [1], metodă ce prezintă un interes deosebit pentru motivul că poate furniza și variația diferențelor de entalpie în funcție de compoziția fazelor în echilibru.

Tabela 1

CALCULUL ΔH ÎN CAZUL SISTEMULUI *n*-HEXAN — BENZEN FOLOSIND DATELE DE ECHILIBRU VERIFICATE [4]

Concentrația *n*-hexan în faza		Temperatura, °K	dT/dy	$\Delta H - \Delta H^*$, cal./mol	ΔH^*, cal./mol	ΔH, cal./mol
lichidă, fr. mol	vapori, fr. mol					
0,100000	0,184738	349,90745	—17,9	7570	350	7920
0,200000	0,315859	347,5987	—16,94	7530	470	8010
0,300000	0,418296	345,9319	—15,35	7540	485	8025
0,400000	0,505002	344,6869	—13,23	7500	425	7925
0,500000	0,583567	343,7392	—10,83	7450	340	7790
0,600000	0,659002	343,0186	— 8,25	7430	240	7670
0,700000	0,735076	342,4898	— 5,69	7420	150	7570
0,800000	0,815044	342,1396	— 3,13	7435	65	7500
0,900000	0,902142	341,9727	— 0,766	7340	10	7350
0,950000	0,949474	341,9534	+ 0,343	7300	—	7300

* Lucrare prezentată la cea de a II-a Conferință republicană de chimie fizică generală și aplicată, București, 1970.

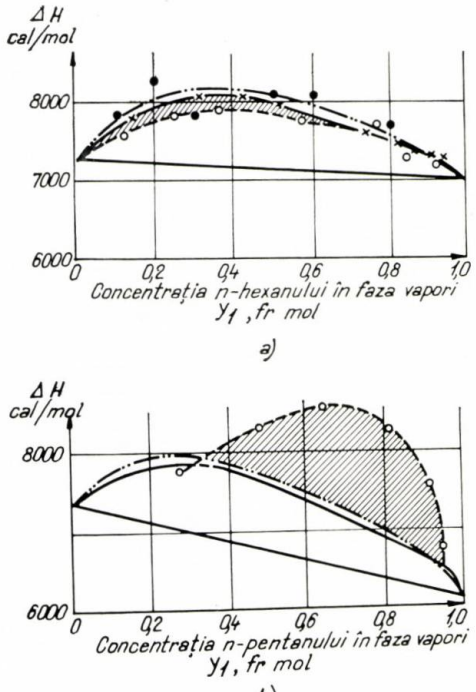


Fig. 1. Variația diferențelor de entalpie a fazei lichide și a fazei de vapori în cazul sistemelor *n*-hexan-benzen *a)* și *n*-pentan—benzen, *b)* în funcție de compoziția fazei de vapori:

Δ H. calculat din: ——o—— datele pentru sistemul „ideal"; ——●—— datele după H. S. Myers (1955); ——x—— datele proprii (1960).

Calculul valorilor pentru ΔH în cazul sistemului *n*-hexan-benzen din datele de echilibru lichid—vapori verificate [4] este prezentat în tabela 1. ΔH* a fost calculat folosind aceeași relație ca în lucrarea [1]. Curbele ΔH astfel obținute, admițînd că se aplică relația (3) pentru sistemele *n*-pentan–benzen și *n*-hexan-benzen, sînt reprezentate împreună cu curbele calculate din datele de echilibru după Myers [2] în lucrarea [1], în figura 1. Calculul datelor de echilibru lichid-vapori corelate a fost efectuat cu o mașină Elliott, folosindu-se pentru variația coeficienților de activitate cu compoziția amestecului și temperatura ecuații van Laar după Gilliland:

$$\lg \gamma_1 = \frac{A}{T\left|1 + \frac{A \cdot X_1}{B \cdot x_2}\right|^2};$$

$$\lg \gamma_2 = \frac{B}{T\left|1 + \frac{B \cdot x_2}{A \cdot x_1}\right|^2} \quad \cdots \quad (4)$$

împreună cu ecuațiile:

$$\gamma_i = \frac{760 \cdot y_i}{P_i \cdot x_i} \quad \cdots \quad (5)$$

și:

$$P_1 \cdot \gamma_1 \cdot x_1 + P_2 \cdot \gamma_2 \cdot x_2 = 760 \quad \cdots \quad (6)$$

Tensiunile de vapori au fost calculate din ecuații Antoine, folosind constantele [14] reproduse în tabela 2.

Tabela 2

VALOAREA CONSTANTELOR ÎN ECUAȚIA ANTOINE

Componentul	*a*	*b*	*c*
n-Hexan	6,87776	1171,530	224,366
Benzen	6,91210	1214,645	221,205
n-Pentan	6,85221	1064,63	232,000

Constantele *A* și *B* rezultate din studiul de echilibru citat [4] folosite în ecuațiile (4) sînt date în tabela 4. Folosind valorile ΔH obținute în figura 1, pentru sistemul *n*-pentan-benzen, au fost calculate valorile I_T și comparate cu valorile I_y pentru datele publicate de Myers în cazul sistemului *n*-pentan-benzen [2] (tabela 3).

Se constată că, utilizînd datele de echilibru verificate pentru sistemul *n*-hexan—benzen [4], metoda indică o consistență mai bună a datelor de echilibru ale sistemului *n*-pentan—benzen publicate de Myers [2].

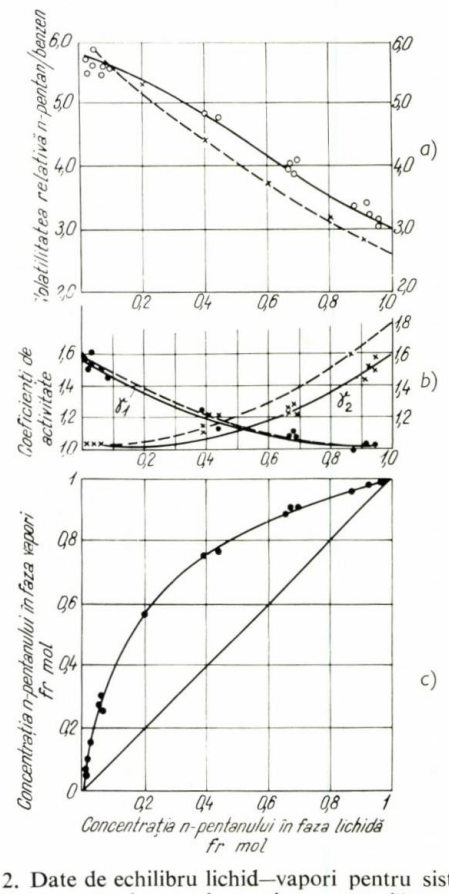


Fig. 2. Date de echilibru lichid—vapori pentru sistemul *n*-pentan-benzen la presiune normală:

a) Volatilități relative: ——x—— după Myers (1955); ——o—— date experimentale; —— date corelate.
b) Coeficienți de activitate: —— după Myers (1955); γ_1(—x—) — date experimentale; γ_2(—●—)— date corelate.
c) Compoziția fazelor în echilibru: ● — date experimentale; —— date corelate.

Pentru sistemul *n*-pentan—benzen au fost luate în considerare și datele de echilibru obținute cu ajutorul unui aparat descris într-o lucrare anterioară [16]. S-au folosit substanțe cu o puritate de peste 99,9%, confirmată prin analize cromatografice și o metodă analitică refractometrică prin care compoziția probelor luate din aparatul de echilibru se determină cu o eroare mai mică de 0,05% mol. Temperatura a fost măsurată cu o eroare mai mică de 0,05°C, iar presiunea a fost menținută la 760 mm Hg cu abateri mai mici de 0,1 mm Hg cu ajutorul unui manostat de dilatație. Datele experimentale și coeficienții de activitate calculați cu ajutorul relației (5), de asemenea volatilitatea relativă calculată din compoziția fazelor în echilibru, sînt reprezentate prin puncte, în funcție de compoziția fazei lichide în figura 2. Datele de echilibru au fost corelate folosind pentru variația coeficienților de activitate cu compoziția fazei lichide și cu temperatura ecuații van Laar după Gilliland [4], în care constantele au fost calculate din valorile coeficienților de activitate extrapolate la diluții infinite. Datele de echilibru corelate sînt reprezentate prin curbele trasate în figura 2. În aceeași figură sînt trasate, prin linii întrerupte, variația coeficienților de activitate și a volatilității relative cu compoziția fazei lichide, așa cum rezultă utilizînd în calcul constante van Laar obținute prin extrapolarea coeficienților de activitate la diluții infinite, pe baza datelor publicate de Myers [2]. Constantele van Laar utilizate în aceste calcule sînt recapitulate în tabela 4.

Se constată existența unor diferențe apreciabile între valorile coeficienților de activitate și ale volatilităților relative reprezentate în figura 2, mai ales în domeniul concentrațiilor mari de *n*-pentan. În acest domeniu, datele experimentale indică o neidealitate mai puțin pronunțată decît cea care rezultă din lucrarea citată [2] și totodată mai apropiată de cea care se constată în cazul sistemului similar *n*-hexan—benzen, pe baza ambelor studii de echilibru luate în considerare [2, 4].

Calculul mărimilor necesare verificării consistenței termodinamice a datelor de echilibru corelate pentru sistemul *n*-pentan—benzen (figura 2) pe baza relațiilor (1) și (2), luînd în considerație diferențele de entalpie δ (ecuația 3) obținute din datele proprii pentru sistemul *n*-hexan-benzen [4] este reprodus în tabela 5. Metoda folosită [1] indică în acest caz abateri mari și sistematice de la condiția consistenței termodinamice $I_T = I_y$, deși neidealitatea sistemului, reflectat prin valoarea și raportul constantelor A și B, este mai apropiată de cea constatată pentru sistemul similar *n*-hexan—benzen.

Coeficienții de activitate calculați din relația (5) pot fi considerați ca o măsură a neidealității fazei lichide (abaterii de la legea lui Raoult [12]) care pare să fie și sensul definiției date funcției δ prin relația (3), o deviație a diferențelor de entalpie a fazelor, față de suma căldurilor de vaporizare a componenților, fiecare înmulțită cu concentrația componentului respectiv în faza vapori [1]. Rezultatele obținute nu indică, însă, o concordanță între neidealitatea exprimată prin mărimea și raportul dintre coeficienții de activitate (sau constantele van Laar după Gilliland) și funcțiile δ econsiderate egale pentru sistemele similare

Tabela 3

CALCULUL CRITERIILOR DE CONSISTENȚĂ PENTRU SISTEMUL *n*-PENTAN—BENZEN FOLOSIND DATELE DE ECHILIBRU DUPĂ MYERS

y_1	$\frac{x_1 - y_1}{y_1, y_2}$ *	I_y *	dT/dy *	ΔH	ΔH *	$\frac{\Delta H - \Delta H^*}{R \cdot T^2}$	I_T	$\frac{I_T}{I_Y}$
0,1	—0,930	—0,0880	—30,0	7750	223	—0,0308	—0,0924	1,046
0,2	—1,033	—0,0950	—33,0	7850	403	—0,0308	—0,1015	1,070
0,3	—1,116	—0,1050	—36,1	7900	611	—0,0306	—0,11	1,060
0,4	—1,201	—0,1150	—39,6	7650	791	—0,0298	—0,1195	1,040
0,5	—1,370	—0,1295	—45,5	7500	913	—0,0295	—0,136	1,050
0,6	—1,555	—0,1480	—52,0	7350	974	—0,0292	—0,152	1,030
0,7	—1,667	—0,165	—55,2	7150	915	—0,0296	—0,1625	0,984
0,8	—1,760	—0,1825	—56,8	6950	758	—0,0304	—0,170	0,93
0,9	—1,876	—0,1950	—59,0	6700	413	—0,0329	—0,178	0,91
							Media	1,01

* Valori reproduse din lucrarea citată [2].

Tabela 4

CONSTANTE VAN LAAR DUPĂ GILLILAND CALCULATE PENTRU SISTEMELE *n*-PENTAN-BENZEN ȘI *n*-HEXAN—BENZEN PE BAZA STUDIILOR ANALIZATE

Sistemul	Valoarea constantelor		$\frac{B}{A}$	După
	A	B		
n-Hexan—benzen	74,8	55,4	0,740	Myers [2]
	72,0	60,3	0,839	Gothard, Minea [4]
n-Pentan—benzen	72,0	86,0	1,193	Myers [2]
	67,2	65,0	0,901	această lucrare

[1]. Aceasta se manifestă prin faptul că metoda indică o consistență bună a unor sisteme de date care diferă considerabil în ceea ce privește constantele A, B și raportul lor pentru sistemele n-pentan — benzen și n-hexan — benzen (tabela 4, rîndurile 1 + 3 sau 2 + 3) și indică inconsistență în cazul în care abaterile de la legea lui Raoult (constantele A, B și raportul lor) pentru cele două sisteme analizate sînt apropiate (tabela 4, rîndurile 2 + 4). Legătura dintre măsurile abaterilor de la legea amestecurilor ideale, exprimate prin constantele A, B și respectiv, funcția δ, poate fi apreciată comparînd efectul abaterilor asupra funcției δ față de forma funcției pentru $A = B = 0$. În acest scop au fost calculate datele de echilibru pentru sistemele n-pentan — benzen și n-hexan — benzen în ipoteza formării unor amestecuri ideale ($A = B = 0$) și diferențele de entalpie ce rezultă pe baza relației (1) pentru aceste date. Calculul este reprodus în tabela 6, iar valorile obținute pentru H sînt reprezentate în figura 1 prin curbe întrerupte.

Se constată că pentru cele două sisteme similare curbele ΔH și funcțiile δ, în ipoteza formării soluțiilor ideale, diferă considerabil. În cazul sistemului n-hexan—benzen curba ΔH se suprapune în domeniul concentrațiilor mari de n-hexan, peste celelalte curbe obținute, pentru A, B indicat în tabela 4, iar în domeniul concentrațiilor mici se află sub nivelul curbelor respective. În cazul sistemului n-pentan — benzen cea mai mare parte a diagramei ΔH, calculat în ipoteza ($A = B = 0$), prezintă valori cu 500—1000 cal./mol peste valoarea reală. Aceasta poate fi considerată ca o consecință a diferențelor dintre punctele de fierbere, care diferă în cazul n-pentan — benzen cu 44,1°C, iar în cazul n-hexan — benzen cu numai 11,4°C și a influenței

Tabela 5

CALCULUL CRITERIILOR DE CONSISTENȚĂ PENTRU SISTEMUL n-PENTAN — BENZEN FOLOSIND DATELE DE ECHILIBRU CORELATE OBȚINUTE ÎN LUCRAREA DE FAȚĂ ȘI DIFERENȚE DE ENTALPII DIN DATE PROPRII [4]

y_1	x_1	$\frac{x_1 - y_1}{y_1, y_2}$	xy	ΔH	ΔH^*	$\frac{\Delta H - \Delta H^*}{R \cdot T^2}$	$\frac{dT}{dy}$	I_T	$\frac{I_T}{I_y}$
0,1	0,021	—0,878	—0,083	7700	220	—0,0306	—26	—0,0793	0,956
0,2	0,044	—0,974	—0,094	7850	428	—0,0309	—31	—0,0955	1,018
0,3	0,073	—1,08	—0,104	7900	617	—0,0310	—34	—0,1052	1,012
0,4	0,108	—1,22	—0,115	7650	775	—0,0298	—35	—0,1062	0,923
0,5	0,153	—1,39	—0,129	7500	921	—0,0294	—39	—0,1152	0,895
0,6	0,218	—1,59	—0,149	7300	1000	—0,0286	—45	—0,1304	0,876
0,7	0,320	—1,83	—0,165	7150	970	—0,0292	—49	—0,1415	0,858
0,8	0,464	—2,10	—0,196	6950	840	—0,0294	—57	—0,167	0,854
						Media		0,929	

Tabela 6

DATE DE ECHILIBRU ȘI DIFERENȚE DE ENTALPII CALCULATE ÎN IPOTEZA FORMĂRII UNOR SISTEME IDEALE ($A = B = 0$)

a. n-Hexan — benzen

Concentrația n-hexanului în faza		Temperatura, °K	dy/dT	$\frac{y_1 - x_1}{y_1 \cdot y_2}$	Diferențe de entalpii, cal./mol		
lichid, fr. mol.	vapori, fr. mol				$\Delta H - \Delta H^*$	ΔH^*	ΔH
0,0500	0,06913	352,58	0,100	0,29728	7 350	80	7 430
0,1000	0,13565	351,93	0,099	0,30405	7 380	149	7 529
0,2000	0,26140	350,68	0,097	0,31802	7 500	255	7 755
0,3000	0,37814	349,46	0,089	0,33230	7 160	322	7 482
0,5000	0,58770	347,11	0,085	0,36193	7 350	358	7 708
0,7000	0,76947	344,94	0,080	0,39162	7 420	282	7 702
0,8000	0,85153	343,89	0,074	0,40758	7 070	208	7 278
0,9000	0,92821	342,87	0,072	0,42332	7 050	113	7 163

b. n-Pentan — benzen

Concentrația n-pentanului în faza		Temperatura, °K	dy/dT	$\frac{y_1 - x_1}{y_1 \cdot y_2}$	Diferențe de entalpii, cal/mol.		
lichidă, fr. mol.	vapori, fr. mol				$\Delta H - \Delta H^*$	ΔH^*	ΔH
0,0500	0,163687	349,16	0,0322	0,830499	6 478	316	7 194
0,1000	0,285311	343,94	0,0326	0,908788	6 965	424	7 389
0,2000	0,482710	337,74	0,0293	1,132198	7 518	752	8 270
0,3000	0,622299	332,46	0,0254	1,371251	7 649	865	8 514
0,5000	0,813565	324,30	0,0174	2,067279	7 473	793	8 266
0,7000	0,914537	317,30	0,0129	2,744843	7 084	526	7 610
0,8000	0,949574	314,56	0,0107	3,123934	6 573	424	6 997
0,9000	0,977416	311,64	0,0097	3,507748	6 567	186	6 753

neidealității, exprimate prin valoarea constantelor A și B, mai ales datorită valorilor funcției dT/dy. Același lucru se poate spune și despre mărimile din partea a doua a ecuației (1), diferențele de entalpii fiind influențate mult de diferențele de concentrație a componenților în fazele în echilibru și de temperatură. Față de diferențele foarte mari dintre influențele neidealităților apropiate ca mărime asupra funcției δ, contribuția neidealității în valoarea ΔH trebuie să fie de ordinul căldurilor de amestecare; acestea au, însă, valori apropiate la aceeași compoziție în cazul sistemelor formate din parafine și aromate (150—200 cal/mol în domeniul amestecurilor echimolare [15]).

Rezultă că criteriul de similaritate al sistemelor formate din componenți ce diferă prin unul înlocuit cu un component din aceeași serie de homologi [1], exprimat prin relația (3), nu este echivalent pentru sisteme cu diferențe de puncte de fierbere diferite, și că abaterea de la criteriul de consistență $I_T = I_y$, atunci cînd diferențele de entalpii sînt calculate din datele de echilibru ale unui sistem similar, trebuie apreciată ținînd seamă de influența arătată a diferențelor punctelor de fierbere asupra efectului abaterilor similare de la legea amestecurilor ideale.

De asemenea, rezultă că prin legătura care se face între datele de echilibru în cazul sistemelor similare prin funcția δ, există posibilitatea ca date de echilibru nereproductibile, folosite la calculul acestei funcții, să ducă la verificarea unor date de echilibru de asemenea nereproductibile ale unui sistem similar. Și invers, sisteme de date reproductibile, indicînd similaritate pe baza abaterilor de la legea lui Raoult, pot fi considerate inconsistente unele în raport cu altele, în cazul în care abaterea de la criteriul de consistență nu este apreciat în raport cu influența diferențelor dintre punctele de fierbere. Din acest motiv se recomandă ca la aplicarea relațiilor (1) și (2) să se folosească, de preferință, diferențe de entalpie calculate pe altă cale sau determinate experimental [9—12].

Concluzii

1. Prin aplicarea metodei de verificare a consistenței termodinamice a datelor de echilibru lichid — vapori a sistemelor similare propuse de L. C. Tao [1], folosind pentru sistemele *n*-pentan—benzen și *n*-hexan-benzen cîte două sisteme de date (după Myers [2] și rezultate proprii [4], inclusiv cele din lucrarea de față) se constată că:

— diferențele de entalpie calculate din datele de echilibru pentru *n*-hexan—benzen care confirmă formarea azeotropului la presiunea normală verifică mai bine criteriul de consistență după Tao [1] pentru datele publicate de Myers [4] în cazul sistemului *n*-pentan-benzen [2], decît diferențele de entalpie calculate din datele pentru *n*-hexan—benzen după Myers [2] din care nu rezultă formarea azeotropului.

— Datele de echilibru prezentate în lucrarea de față pentru sistemul *n*-pentan-benzen apar inconsistente în raport cu diferențele de entalpie calculate din aceleași date pentru *n*-hexan—benzen [4], deși coeficienții de activitate și constantele van Laar după Gilliland indică o neidealitate mai apropiată de cea care rezultă din datele de echilibru pentru sistemul *n*-hexan-benzen [2, 4].

2. Compararea influenței neidealității fazei lichide exprimate prin constantele van Laar după Gilliland, în cazul sistemelor *n*-pentan-benzen și *n*-hexan—benzen, asupra diferențelor de entalpie calculate din datele de echilibru, arată că aceasta depinde mult de diferențele dintre punctele de fierbere a componenților și mai puțin de gradul de neidealitate a sistemului. Deci, criteriul de similaritate $\delta = \Delta H - \Sigma \Delta H_i^0 \cdot y_i$ nu este echivalent pentru diferențe de puncte de fierbere diferite, iar consistența datelor de echilibru pe baza metodei bazate pe egalarea funcțiilor δ pentru sisteme similare trebuie apreciată ținînd seamă de influența diferită a neidealității sistemelor respective în funcție de diferențele dintre punctele de fierbere a componenților. Prin legătura care se stabilește între datele de echilibru pentru sisteme similare prin funcția δ există posibilitate ca date nereproductibile să ducă la concluzii eronate asupra datelor supuse verificării și asupra diferențelor de entalpie, astfel încît se recomandă ca acestea să fie calculate sau determinate experimental, în vederea folosirii metodei de verificare a consistenței datelor bazate pe ecuații Gibbs-Duhem generalizate.

Notații

A, B — constante în ecuațiile van Laar după Gilliland;
a, b, c, — constante în ecuațiile Antoine;
ΔH — diferența dintre entalpia vaporilor și lichidului în echilibru, cal/mol;
ΔH^* — diferența dintre entalpiile a două gaze ideale cu compoziția vaporilor și, respectiv, a lichidului, cal/mol;
ΔH_i^0 — căldura de vaporizare a componentului i, cal/mol;
I_T — criteriul de consistență definit de partea a 2-a a ecuației (2);
I_y — criteriul de consistență definit de prima parte a ecuației (1);
P_i — tensiunea de vapori a componentului i;
R — constanta gazelor, cal/mol °K;
T — temperatura, °K;
T', T'' — limite de integrare în ecuația (2), °K;
x_i, y_i — concentrația componentului i în faza lichidă, respectiv în faza de vapori, fr. mol;
y_i', y_i'' — limite de integrare în ecuația (2), fr. mol;
γ_i — coeficienți de activitate definiți de ecuația (5);
δ — criteriul de similaritate definit de ecuația (3), cal/mol.

Bibliografie

1. Tao, L. C. În: Ind. Eng. Chem. Fundamentals **8**, nr. 1, 1969, p. 133.
2. Myers, H. S. În: Ind. Eng. Chem. **47**, 1955, p. 2 215.
3. Marshner, R. F., Cropper, W. P. În: Ind. Eng. Chem. **38**, nr. 3, 1946, p. 264.
4. Gothard, Fr. și Minea, I. În: Rev. Chim. **11**, nr. 12, 1960, p. 702.
5. Brzostovski, W. D. În: Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. **9**, 1961, p. 471.
6. Gothard, Fr., Minea, I. și David, G., N-hexane Separations from Benzene mixtures". În: Oil,Gas and Petrochemistry in the Rumanian, People's Republic, studies and articles, iun. 1963, p. 71—80.
7. Gothard, Fr. și Minea, I. În: Rev. Chim. **12**, nr. 8, 1961, p. 498.
8. Gothard, Fr., Minea, I. și Grigoraș, C., Sesiunea științifică a Institutului PETROCHIM — Ploiești, 1961, p. 129.
9. Tao, L. C. În: A. I. Ch. E. J. **15**, nr. 5, 1969, p. 362.
10. Tao, L. C. În: Ind. Eng. Chem. **56**, nr. 2, 1946, p. 36.
11. Tao, L. C. În: Ind. Eng. Chem. Fundamentals **1**, 1962, p. 119.
12. Schnelle, K. B. și Canjar, L. N. În: Chem. Eng. Sci. **17**, 1962, p. 189.
13. Dodge, B. P.: Chemical Engineering Thermodynamics, I-st. Ed. McGraw-Hill, New York 1944.
14. Rossini, F. D., Mair, B. J. și Streiff, A. J., Hydrocarbons form Petroleum, Reihold, New York, 1953.
15. Timmermanns: The physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions, I.
16. Gothard, Fr., Minea, I. și Russu, R. Lucrările Institutului PETROCHIM-Ploiești, 1962—63, p. 113.

CRONICĂ

Congres internaţional de chimie analitică

Între 3 şi 7 aprilie 1972 la Kyoto — Japonia se va ţine, organizat de IUPAC (Uniunea internaţională de chimie pură şi aplicată), un congres internaţional de chimie analitică.
Se vor prezenta lucrări din diferite domenii ale chimiei analitice: analiza electrochimică, analiza spectrometrică, analiza radiochimică, cromatografică, analiza organică etc.
Concomitent va fi organizată o expoziţie cu instrumente, reactivi şi cărţi de chimie analitică.
Pentru informaţii: Prof. Taitiro Fujinaga, International Congress on Analytical Chemistry, Kyoto, International Conference Hall, Takaraike — Sakyo-Ku, Kyoto-Japan.

Congres internaţional de inginerie chimică, construcţii de maşini şi automatizare

Între 11 şi 15 septembrie 1972 va avea loc la Mariánské Lázné (R. S. Cehoslovacă) al IV-lea Congres Internaţional cu privire la inginerie chimică, construcţii de maşini şi automatizare CHISA '72. Organizat de Societatea chimiştilor din R. S. Cehoslovacă şi de Societatea cehoslovacă de chimie industrială, congresul este în acelaşi timp a 115-a manifestare a Federaţiei europene de inginerie chimică.
Conferinţele se vor ţine în limbile engleză, germană, rusă şi franceză.
Pentru informaţii: Al IV-lea Congres CHISA, cutia poştală 857, Praga 1, R. S. Cehoslovacă.

Conferinţa internaţională de coroziune

Între 3 şi 8 mai 1971 se va ţine la Budapesta (R. P. Ungară) o conferinţă internaţională cu privire la „Protecţia coroziunii prin acoperiri organice", organizată de Federaţia europeană de coroziune — ca a 61-a manifestare — cu Societatea ştiinţifică ungară a inginerilor mecanici şi Societatea chimiştilor din Ungaria.
Subiectele lucrărilor vor avea teme cu referire la: teorie; prepararea suprafeţelor; aplicaţii de materiale şi tehnici moderne; tehnologia aplicării lacurilor şi materialelor plastice; instalaţii şi echipamente moderne; metode de testare; probleme economice în domeniul protecţiei coroziunii prin acoperiri cu vopsele şi materiale plastice.

Congres de inginerie chimică

Sub patronajul Federaţiei europene de inginerie chimică, Societatea de chimie industrială din Franţa organizează un congres care va avea loc la Paris, de la 2 la 9 septembrie 1972. Această manifestare, cu tema „Ingineria chimică în slujba omului" are scopul să prezinte progresele recente realizate în ingineria chimică şi să permită un schimb de vederi pe o largă scară internaţională.
Domeniile din care pot fi prezentate comunicări, sînt:
I. Ingineria chimică şi foamea din lume.
1. Fertilizare şi îngrăşăminte.
2. Modificarea mediului înconjurător.
3. Modificarea metabolismului animal şi vegetal.
4. Noi tehnici pentru producerea de noi mărfuri alimentare.
II. Rolul ingineriei chimice la protecţia mediului înconjurător.
5. A atmosferei.
6. A apei.
7. Impotriva împrăştierii deşeurilor.
8. A produselor alimentare contaminate prin poluare industrială.
9. A produselor alimentare supuse unor transformări organo-leptice.
III. Ingineria chimică şi biologia.
10. Scurgeri de lichid în organisme vii.
11. Transfer de masă prin membrane semipermeabile (în celule vii).
Pentru informaţii: Société de Chimie Industrielle, 80, route de Saint-cloud, 92 — Rueil-Malmaison (France).

Simpozion internaţional de fermentaţie

Organizat de IUPAC (Uniunea internaţională de chimie pură şi aplicată), va avea loc între 19 şi 25 martie 1972, la Kyoto (Japonia) cel de al 4-lea Simpozion internaţional de fermentaţie, consacrat dezvoltărilor în viitor în tehnologia fermentaţiilor.
Pentru informaţii: Prof. Gyozo Terni, Chairman of the Organizing Committee, 4 th International Fermentation Sympozion, c/o Department of Fermentation Technology, Osaka University, Yamada — Kami, Suita — shi, Osaka 565 Japan.

Conferinţa internaţională cu privire la calorimetrie şi termodinamică

Comisia de termodinamică şi termochimie din IUPAC împreună cu comisia de calorimetrie (SUA) organizează cea de a 2-a conferinţă de calorimetrie şi termodinamică care se va ţine în iulie 1971 la Orono (Maine).
Programul prevede şapte teme:
1. Tehnici calorimetrice de aparatură.
2. Valori termodinamice şi entalpii de combustie, de reacţie chimică, de soluţii şi de amestecuri determinate prin calorimetrie directă sau prin studiul echilibrului chimic.
3. Proprietăţi termice (capacitate calorică, căldură de tranziţie etc.) pentru sisteme nereacţionale, determinate prin metode calorimetrice.
4. Studii de vaporizare (presiuni de vapori, presiuni de descompunere, adsorbţie de gaze, măsurări de efuziune etc.).
5. Studii necalorimetrice ale proprietăţilor termodinamice în sisteme cu unul sau mai mulţi componenţi (compresibilităţi, studii de faze, solubilitate etc.).
6. Termodinamica sistemelor cu interes biochimic.
7. Termodinamica lichidelor (amestecuri, soluţii ionice, polielectroliţi).

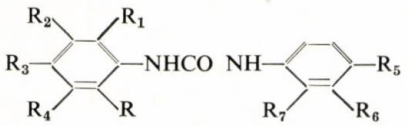
Congres internaţional de chimie pură şi aplicată

Uniunea internaţională de chimie pură şi aplicată (IUPAC) organizează cel de al XXIII-lea Congres, care se va ţine la Boston (Mass), între 25 şi 31 iulie 1971, avînd o tematică de chimie organică şi chimie macromoleculară.
Pentru chimia organică sînt prevăzute 13 simpozioane cu temele:
1. Aplicaţiile mecanicii cuantice în chimia organică.
2. Intermediari cu viaţă scurtă.
3. Spectroscopia în determinarea structurii.
4. Sinteze ale unor noi produşi naturali.
5. Transpoziţii intramoleculari, izomerizarea de valenţă şi cicloadiţia.
6. Chimia insectelor.
7. Metode generale de sinteză.
8. Chimia compuşilor organici — metale de tranziţie.
9. Fotochimie.
10. Chimie medicală.
11. Radicali liberi şi mecanisme omolitice.
12. Cicluri mici.
13. Biosinteze.
În domeniul chimiei macromoleculare se vor ţine 14 simpozioane:
1. Dinamica modificării conformaţionale în chimia macromoleculară.
2. Fotochimia macromoleculelor.
3. Noi realizări în polimerizarea ionică.
4. Proprietăţi electrice şi optice ale polimerilor.
5. Noi realizări în polimerizarea cu radicali liberi.
6. Membrane — structură şi transport.
7. Reacţii şi modificări ale polimerilor.
8. Sisteme de polimeri eterofazici.
9. Polimeri pentru medicină.
10. Polimerizarea şi copolimerizarea eterociclurilor.
11. Copolimeri olefinici.
12. Realizări în morfologia polimerilor.
13. Probleme de interfaţă şi de adeziune în compoziţii de polimeri.
14. Noi monomeri şi polimeri.
În plus vor mai fi organizate cinci simpozioane cu teme speciale:
1. Cataliza omogenă.
2. Mecanismul acţiunii enzimelor.
3. Progrese în analiza conformaţională.
4. Procese cu perechi de ioni.
5. Sinteza şi conformaţia biopolimerilor.

SCURTE COMUNICĂRI

L. Floru, C. Tărăbăşanu-Mihăilă: **Derivaţi ai N,N′-Difenilureii**

Pînă în prezent sinteza unor diazocomponenţi avînd în structură o grupare centrală ureică a fost puţin studiată. Lucrările care descriu obţinerea unor astfel de compuşi [1—3] se rezumă doar la studiul unor produse simetrice.
În această lucrare se prezintă rezultatele cercetărilor experimentale privind sinteza unor compuşi cu structură generală (I):



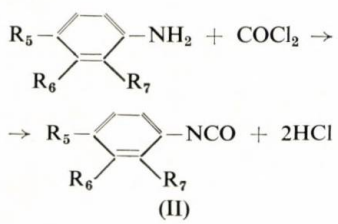
(I)

Aceşti compuşi pot fi utilizaţi în mod avantajos în tehnica vopsirii cu coloranţi de gheaţă, întrucît, datorită efectului de limitare a conjugării proprii grupării centrale ureice după cuplare se pot obţine culori « de interferenţă » situate, mai ales, între roşu şi albastru.

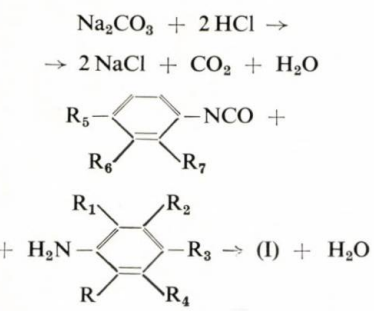
Partea experimentală

Sinteza nitroderivaţilor

Metoda de preparare aleasă constă în fosgenarea aminelor aromatice cu obţinerea izocianaţilor corespunzători, iar apoi condensarea acestora cu amine substituite, conform următoarei succesiuni de reacţii:



(II)



Obţinerea izocianaţilor

Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, cu barbotor de fosgen şi cu un orificiu pentru evacuarea fosgenului nereacţionat, se introduc 0,25 mol amină în 600 ml toluen anhidru. Sub agitare energică, se adaugă 21 g carbonat de sodiu anhidru. După o perfectă omogenizare, se începe barbotarea fosgenului cu

Tabela 1

DATE EXPERIMENTALE PRIVIND SINTEZA ŞI PROPRIETĂŢILE UNOR COMPUŞI (I)

Nr. crt.	IZOCIANAT (II)				AMINĂ					Toluen, ml	Randament, %	Formula brută pentru compusul (I) rezultat	N%		P.t. °C	Solubilitate în*:				
	g	R_5	R_6	R_7	g	R	R_1	R_2	R_3	R_4			calculat	găsit		CH_3OH	piridină	CH_3COOH	nitrobenzen	acetonă
1	10	NO_2	H	OCH_3	7,1	H	H	H	NO_2	H	40	98	$C_{14}H_{12}O_6N_4$	16,87	17,07	272	gs	s	gs	s	is
2	5,5	NO_2	H	OCH_3	4	H	Cl	H	NH_2	H	25	95	$C_{14}H_{13}O_4N_4Cl$	16,64	16,21	190 cu desc.	s	s	gs	s	s
3	8	NO_2	H	OCH_3	7	Cl	Cl	H	NH_2	H	30	92	$C_{14}H_{12}O_4N_4Cl_2$	15,14	15,44	243	gs	s	gs	s	s
4	10	H	NO_2	H	8	H	H	H	NO_2	H	200	93	$C_{13}H_{10}O_5N_4$	18,54	18,38	266	sc	gs	is	sc	gs
5	9,6	NO_2	H	OCH_3	6,8	H	H	NO_2	H	H	40	99	$C_{14}H_{12}O_6N_4$	16,87	16,64	222	sc	s	sc	sc	is
6	15	NO_2	H	OCH_3	11,6	H	CH_3	H	H	NO_2	40	93	$C_{15}H_{14}O_6N_4$	16,18	16,27	210	gs	gs	gs	sc	gs
7	10	NO_2	H	OCH_3	9,8	H	OCH_3	H	H	NO_2	40	95	$C_{15}H_{14}O_7N_4$	15,47	15,59	258	gs	gs	gs	sc	sc

* s — solubil; sc — solubil la cald; gs — greu solubil; is — insolubil.

Tabela 2

DATE PRIVIND SINTEZA ŞI PROPRIETĂŢILE UNOR DIAMINE DE STRUCTURĂ (I)

Nr. crt.	Nitroderivat de structură (I) supus reducerii									Fe g	H_2O ml	CH_3COOH glacial, ml	Timp reacţie, h	Temperatura, °C	Randament, %
	g	R	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7						
1	10	H	H	H	NO_2	H	NO_2	H	OCH_3	30	150	5	3,5	90	50
2	5	H	Cl	H	NH_2	H	NO_2	H	OCH_3	12	100	5	6	85	30
3	10	Cl	Cl	H	NH_2	H	NO_2	H	OCH_3	30	150	5	6	95	40
4	7	H	H	H	NO_2	H	H	NO_2	H	30	150	5	3,5	100	45
5	10	H	H	NO_2	H	H	NO_2	H	OCH_3	30	150	5	4	100	50
6	10	H	CH_3	H	H	NO_2	NO_2	H	OCH_3	30	250	5	4	100	50
7	15	H	OCH_3	H	H	NO_2	NO_2	H	OCH_3	30	200	5	7	100	30

Diamină de structură (I) rezultată								Formula brută	N%		Solubilitate în *:				
R	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7		calculat	găsit	CH_3OH	piridină	CH_4COOH	acetonă	nitrobenzen
H	H	H	NH_2	H	NH_2	H	OCH_3	$C_{14}H_{16}O_2N_4$	20,60	20,47	s	s	gs	s	gs
H	Cl	H	NH_2	H	NH_2	H	OCH_3	$C_{14}H_{15}O_2N_4Cl$	18,27	18,22	s	s	s	s	s
Cl	Cl	H	NH_2	H	NH_2	H	OCH_3	$C_{14}H_{14}O_2N_4Cl_2$	16,48	16,07	gs	is	is	s	is
H	H	H	NH_2	H	H	NO_2	H	$C_{13}H_{14}O_3N_4$	23,14	23,13	s	is	is	s	gs
H	H	NH_2	H	H	NH_2	H	OCH_3	$C_{14}H_{16}O_2N_4$	20,60	20,85	s	gs	s	s	is
H	CH_3	H	H	NH_2	NH_2	H	OCH_3	$C_{15}H_{18}O_2N_4$	19,57	19,14	s	s	s	s	s
H	OCH_3	H	H	NH_2	NH_2	H	OCH_3	$C_{15}H_{18}O_3N_4$	18,54	18,61	s	gs	s	gs	gs

* s — solubil
gs — greu solubil
is — insolubil

un debit de aproximativ 20 ml/min. Amestecul se încălzeşte la 40—45°C, temperatură la care se menţine 5—6 ore. Apoi se întrerupe barbotarea fosgenului, se răceşte masa de reacţie la temperatura ambiantă şi se filtrează excesul de carbonat de sodiu şi clorura de sodiu formată. După distilarea a 300 ml toluen din filtrat şi după răcire, în masa de reacţie precipită izocianatul format.
Pe această cale au fost sintetizaţi izocianaţi cu structura (II), cu următoarele puncte de topire:

	R_5;	R_6;	R_7;	p.t., °C
(III)	NO_2;	H;	OCH_3;	113
(IV)	NO_2;	H;	H;	56—57
(V)	H;	NO_2;	H;	50

Randamentele reacţiei de fosgenare au fost direct proporţionale cu bazicitatea aminelor, fiind cuprinse între 90 şi 92% pentru derivatul (III) şi între 56 şi 60% pentru derivaţii (IV) şi (V).
Drept produse secundare apar derivaţi simetrici de condensare de tip (VI).

$$Ar—NHCONH—Ar, \qquad (VI)$$

care sînt insolubili în toluen, fiind separaţi din masa de reacţie o dată cu excesul de carbonat de sodiu şi cu clorura de sodiu, prin filtrare.
Randamentele relativ mici cu care se obţin derivaţii (IV) şi (V) se datoresc şi aportului însemnat al unor derivaţi simetrici (VI) în produsele de reacţie.

Obţinerea derivaţilor ureici

Reacţia de condensare a izocianaţilor cu amine substituite are loc în toluen anhidru, sub agitare energică, la reflux, timp de 3 ore. Datele experimentale privind sinteza şi proprietăţile acestor produse sînt prezentate în tabela 1.
S-a constatat că condensarea izocianaţilor cu diamine duce la produse pure numai în cazul în care bazicitatea celor două grupe aminice este net diferenţiată. În plus, la produsele sintetizate, condensarea la grupa aminică în poziţie orto faţă de halogen este puţin probabilă şi din considerente sterice.
Aceste substanţe — aminonitroderivaţi — pot fi utilizate ca atare în tehnologia vopsirii cu coloranţi de gheaţă, în calitate de diazocomponente.

Sinteza diaminoderivaţilor

Metoda de preparare aleasă constă în reducerea dinitroderivaţilor sau a aminonitroderivaţilor N,N′-difenilureii cu fier şi acid acetic.

Date privind sinteza şi proprietăţile acestor produse sînt prezentate în tabela 2. Randamentele obţinute sînt medii datorită solubilităţii relativ mari a diaminelor, sub formă de acetat, în masa de reducere.

Concluzii

S-au sintetizat 14 diazocomponente cu grupare ureică centrală. Utilizarea acestora în tehnologia vopsirii cu coloranţi de gheaţă permite obţinerea unor « culori de interferenţă », în general greu accesibile în cazul folosirii diazocomponentelor uzuali. S-au stabilit condiţiile optime de sinteză. Produsele obţinute au fost caracterizate prin puncte de topire, analiză elementară şi solubilităţi în solvenţi uzuali.

1. Soladuşenkov, N. S., Burgmistrov, S. I. şi Kliuev, V. N. Brevet U.R.S.S. 89798, 1950; Kliuev, V. N.: Sinteza aminocarbanilidelor, lb. rusă, lucrare de dizertaţie, Ivanovo, 1954.
2. Coffey, S. şi Schofield, E. Brevet englez 375414, 1931. În: Chem. Zentr., II, 1933, p. 3920.
3. Bayer & Co. Brevet german 140613, 1900, Frdl VI, 1292; Geigy, Brevet englez 594325, 1947. În: Chem. Abstr. **42**, 3582[a], 1948.
4. * * * Brevet S.U.A. 2503797, 1950. În: Chem. Abstr., **44**, 6882[a], 1950.

✧ ✧ ✧ CRONICĂ ✧ ✧ ✧

Conferinţa internaţională asupra problemelor suprafeţelor limită în fizica corpului solid

Uniunea internaţională pentru cercetare, tehnică şi aplicarea vidului, cu ocazia celui de al V-lea Congres internaţional al vidului, organizează o conferinţă internaţională cu privire la problemele suprafeţelor-limită în fizica corpului solid.
Manifestarea, care se va ţine la Boston, Mass (S.U.A.), între 11 şi 15 octombrie 1971, are temele principale:
— dispersia electronilor pe corpuri solide;
— dispersia atomilor şi ionilor pe corpuri solide;
— proprietăţi electronice ale suprafeţelor-limită la metale;
— proprietăţi electronice ale suprafeţelor-limită la semiconductoare;
— fenomene de adsorbţie la suprafeţe fine definite;
— reacţii gaz-solid;
— reacţii la suprafaţa catalizatorilor, la presiuni scăzute.

Pentru informaţii: D.T.E. Madey, Secretary. International Conference on Solid Surfaces, Surface Chemistry Section, Institute, for Materials Research, National Bureau of Standards, Washington, D.C. 20234/S.U.A.

Colocviu internaţional cu privire la reactivitatea solidelor

Al 7-lea colocviu internaţional cu privire la reactivitatea solidelor va avea loc la Bristol (Anglia) organizat de Universitatea din Bristol.
Temele principale prevăzute sînt:
— devieri mari de la stoichiometria şi ordinul în cristale;
— reacţii în solide studiate cu tehnici experimentale moderne;
— reacţii în starea solidă organică: a) polimerizarea; b) microstructura şi germinarea în polimeri; c) degradarea la temperatură înaltă a polimerilor şi fibrelor polimere;
— reacţii pe suprafaţa solidă, cu accentuarea specială asupra structurii la interfaţă reactant/produs;
— reacţii în solide vitroase şi amorfe;
— reacţii în stare solidă în tehnologie.

Pentru informaţii: Dr. R. M. Dell, Building 220,23 A.E.R.F., Harwell, Didcot, Berkshire/Anglia.

Simposion european de inginerie a reacţiilor chimice

Federaţia europeană de inginerie chimică, Societatea de chimie din America şi Institutul american al inginerilor chimişti organizează între 2 şi 4 mai 1972 la Amsterdam (Olanda) cel de al V-lea Simpozion european de ingineria reacţiilor chimice.
Temele principale ale Simpozionului sînt:
— aspecte fizice ale proceselor în reactoare chimice;
— cinetici de reacţii aplicate;
— modelarea reactoarelor chimice;
— istoricul unor reactoare industriale.

Pentru informaţii: Editorial Secretary, Dr. J. M. H. Fortuin, Central Laboratory DGM, P.O. Box 18, Gelen/Olanda.

✧ ✧ ✧ SCURTE COMUNICĂRI ✧ ✧ ✧

I. J. Vasilescu: **Despre o relaţie între tensiunea superficială şi indicele de refracţie al lichidelor**

Încercările pentru stabilirea unei legături între proprietăţile optice şi proprietăţile superficiale ale lichidelor au fost stimulate fie de necesitatea întregirii cunoştinţelor asupra fiecăreia dintre aceste mărimi în parte, fie de perspectiva de a intra în posesia unor relaţii de interes practic imediat, care să permită calculul tensiunii superficiale prin măsurarea indicelui de refracţie şi invers.

Pe de altă parte, o relaţie între refracţia moleculară şi tensiunea superficială, stabilită din considerentele teoretice cele mai generale (termodinamice, statistice, mecanocuantice sau de altă natură), va îngloba caracteristicile intra- şi intermoleculare, şi pentru o specie chimică definită va reprezenta o constantă moleculară pură, care poate contribui substanţial la caracterizarea legăturilor chimice. Simpla combinare a parachorului cu indicele de refracţie în relaţia:

$$F = -P \log (n-1)$$

într-o formulă empirică propusă de Joshi şi Tuli [1], denumită *„refrachor"*, nu rezolvă problema sub aspectul arătat, care rămîne prin urmare deschisă, cu toate că noua mărime moleculară s-a dovedit utilă în determinări de structură. În cele ce urmează se deduce o formulă semiempirică care leagă tensiunea superficială de indicele de refracţie şi care se poate aplica într-un interval relativ larg de temperaturi. Utilitatea acestei relaţii constă, îndeosebi, în interesul ei practic, oferind posibilitatea de calcul al uneia din mărimile menţionate în funcţie de cealaltă. Evaluarea acestor mărimi este necesară, între altele, în unele calcule de inginerie chimică.

Se consideră formula refracţiei specifice (puterii refringente) lorenziene:

$$r_s = \frac{R}{M} = \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{1}{\rho} \qquad (1)$$

şi formula curentă, simplificată, a parachorului după Sugden, scrisă sub forma:

$$\frac{P}{M} = \frac{1}{\rho}\cdot\gamma^{1/4} \qquad (2)$$

După cum este cunoscut, formula celor doi Lorenzi este fundamentată teoretic. Ea se deduce din teoria electromagnetică a luminii şi prezintă avantajul de a conferi valori constante refracţiei specifice într-un interval larg de temperatură. În acelaşi timp, parachorul (dedus independent de Bacinski şi Mac Leod) este, de asemenea, constant într-un interval larg de temperaturi, suficient de depărtate de temperatura critică, iar variaţiile lui nu trec de 0,5%, aşa cum s-a arătat într-un mare număr de determinări datorite lui Mumford şi Phillips, dar mai ales lui Sugden, care a introdus noţiunea şi i-a propus numele [2, 3]. Greutatea moleculară fiind constantă, mărimea $\frac{P}{M}$ din formula (2) poate fi asimilată, de asemenea, unei constante. Diferenţiind relaţiile (1) şi (2) în raport cu temperatura se va obţine:

$$\frac{1}{\rho}\cdot\frac{6n}{(n^2+2)^2}\cdot\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{1}{\rho^2}\cdot\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \qquad (3)$$

$$\frac{1}{4\rho}\cdot\gamma^{-3/4}\cdot\frac{\partial\gamma}{\partial t} - \frac{1}{\rho^2}\cdot\gamma^{1/4}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial t} = 0 \qquad (4)$$

Relaţiile (3) şi (4) se mai pot scrie:

$$\frac{1}{\rho}\cdot\frac{6n}{(n^2+2)^2}\cdot\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{\rho^2}\cdot\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial t} \qquad (5)$$

$$\frac{1}{4\rho}\cdot\gamma^{-3/4}\cdot\frac{\partial\gamma}{\partial t} = \frac{1}{\rho^2}\cdot\gamma^{1/4}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial t} \qquad (6)$$

Împărţind ecuaţia (5) prin (6), efectuînd calculele, separînd variabilele şi considerînd variaţiile densităţii şi indicelui de refracţie neglijabile cu presiunea [4, 5], derivatele parţiale se pot înlocui prin diferenţiale simple. Se obţine următorul rezultat care poate fi integrat:

$$\int d(\ln\gamma) = \int \frac{24\,n}{(n^2-1)(n^2+2)}\,dn \qquad (7)$$

Pentru simplificare, se vor considera integralele nedefinite. Integrala expresiei din membrul al doilea al ecuaţiei (7) se desface într-o sumă de integrale simple. Rezultatul integrării este:

$$\ln\gamma + \ln C_\gamma = 4\ln\frac{n^2-1}{n^2+2} + \ln C_n \qquad (8)$$

unde prin C_n şi C_γ s-au notat constantele de integrare respective. Expresia (8) se mai poate scrie:

$$\ln\gamma = \ln\frac{C_n}{C_\gamma}\cdot\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)^4 \qquad (9)$$

deci:

$$\gamma = K\cdot\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)^4 \qquad (10)$$

Prin urmare, *în intervale de temperatură suficient de depărtate de temperatura critică tensiunea superficială este proporţională cu puterea a 4-a a termenului* n^2-1/n^2+2 *din formula refracţiei lorenziene.*

Se poate presupune că raportul celor două constante de integrare C_n/C_γ din formula (9) sau, respectiv, constanta K din formula (10), trebuie să fie proporţional cu mărimea P/R sau cu un multiplu al acesteia. Se va arăta că semnificaţia şi valoarea constantei K pot fi determinate prin metoda analizei dimensionale.

Deoarece indicele de refracţie n este o mărime fără dimensiuni, constanta K, indiferentă de temperatură, se poate considera o funcţie de P şi R, mărimi moleculare care satisfac ele însele această condiţie. Prin urmare:

$$K = f(P, R),$$

şi anume o funcţie de forma:

$$K = P^X R^Y$$

Formula (10) devine:

$$\gamma = P^X R^Y \left(\frac{n^2-1}{n^2-2}\right)^4, \qquad (11)$$

unde X şi Y pot fi numere reale, mici, pozitive sau negative, întregi sau fracţionare.

Identitatea dimensională a membrilor ecuaţiei (11) necesită:

$$MT^{-2} \equiv L^{3(X+Y)}\,M^{-3/4X-Y}\,T^{-1/2X} \qquad (12)$$

Ecuaţia de omogenitate (12) duce la un sistem de trei ecuaţii cu două necunoscute (o ecuaţie este supranumerară), care rezolvat dă $X = 4$ şi $Y = -4$.

În final, formula (10) se poate scrie:

$$\gamma = \left(\frac{P}{R}\right)^4\cdot\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)^4 \qquad (13)$$

Raportul P/R a fost calculat numeric încă de Herz [6] în anul 1926, din datele experimentale care erau disponibile atunci şi a fost găsit aproximativ constant în interiorul unei serii omoloage (hidrocarburi, alcooli, amine) şi chiar în serii omoloage diferite. El a găsit că valoarea acestor rapoarte este de circa 7,86. Acest fapt avea o semnificaţie care la acea dată nu putea fi lămurită în mod clar, şi ea a fost explicată mai tîrziu, prin existenţa forţelor interne în lichide. La aceleaşi rezultate a ajuns şi Rios-Suarez [7] din studiul legii stărilor corespondente, care demonstra, de asemenea, că raportul invers, R/P, ca şi raportul P la volumul critic molecular, este o constantă, iar cele mai apropiate valori ale raporturilor P/R pentru o serie de compuşi organici [8] au fost discutate ulterior de Talati.

Din consideraţiile expuse rezultă că aceste rapoarte sînt nu numai constante sau aproximativ constante într-o serie omoloagă sau respectiv, în diverse serii omoloage, ci în acelaşi timp ele trebuie să fie aproximativ constante într-un interval de temperatură situat într-un domeniu suficient de depărtat de temperaturile critice. Pentru prima dată, formula (13) a fost găsită de Tripathi în anul 1941. Scrisă sub forma:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{R}{P}\cdot\gamma^{1/4} \qquad (14)$$

formula (14) a fost obţinută prin combinarea directă a relaţiilor (1) şi (2) şi verificată de Tripathi pentru o temperatură dată (20°C) [9].

Tabela 1

CALCULUL TENSIUNII SUPERFICIALE A *n*-HEXANULUI LA DIFERITE TEMPERATURI

Nr. crt.	Temperatura, °C	Indicele de refracţie, n_D	Tensiunea superficială calculată, γ calc.	Tensiunea superficială găsită, γ găsit
1	15	1,37745[a])	18,81	18,94[b])
2	20	1,37486[c])	18,30	18,41[d])
3	25	1,37226[c])	17,89	17,85*)
4	30	1,37025[c])	17,55	17,37[d])
5	35	1,3645[e])	16,91	16,75*)
6	40	1,3615[e])	16,59	16,35*)
7	45	1,36132[f])	16,08	15,81[d])

Notă :

a) Timmermans: „Physico-chemical constants of pure organic compounds" Elsevier, 1950, p. 34.
c) Forziatti, Glascow jr., Willingham şi Rossini: *J. R. N. Bur. St.* **36**, 1946, p. 129.
b) Hennaut, Roland şi Lek: *Bull. Soc. Chim. Belge*, **40**, 1931, p. 177.
d) Quaile, Day şi Brown: J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1944, p. 938.
*) Valori interpolate grafic.
e) Nikitina şi Safonova: J. Fiz. himii, **29**, 1955, p. 356.
f) Determinat la 45,3°C, Shepard, Henne şi Midgley: J. Amer. Chem. Soc., 53, 1931, p. 1 948.

Tabela 2

CALCULUL TENSIUNII SUPERFICIALE A SULFURII DE CARBON LA DIFERITE TEMPERATURI

Nr. crt.	Temperatura, °C	Indicele de refracţie a), n_D	Tensiunea superficială calculată, γ calc.	Tensiunea superficială găsită b), γ găsit
1	15	1,62935	31,82	31,91
2	20	1,62546	31,15	31,13
3	25	1,62145*	30,53	30,35
4	30	1,61740	29,91	29,57
5	35	1,61330*	29,28	28,79
6	40	1,60914	28,67	28,01
7	45	1,60499*	28,07	27,23

Notă:

a) Manualul inginerului chimist II., Ed. tehnică, Bucureşti, 1952, p. 1 924.
*) Valoii interpolate.
b) Wolf, K. şi Wolf R. Oberflächenspannungen organischer Flüssigkeiten, Houben-Weil *Methoden der organischen Chemie* Bd 3/1 p. 453.

Premisele din care a fost dedusă aici arată că această relaţie trebuie să fie, în realitate, valabilă într-un interval relativ larg de temperatură. Ea permite calculul tensiunii superficiale la o temperatură dată, cunoscînd indicele de refracţie măsurat la aceeaşi temperatură, şi invers. Formula empirică utilizată de Samâghin [10], cu ajutorul căreia se pot calcula valorile tensiunii superficiale cunoscînd indicele de refracţie şi două constante, determinate de autor pentru diverse serii omoloage, apare şi ea ca un caz particular al relaţiei (11).

Formula (13) poate fi valorificată dacă se observă [9] că parachorul şi refracţia moleculară a unui compus pot fi calculate aditiv cu ajutorul sistemului de increment tabelate şi refracţii de legătură cuprinzînd, eventual, diferite particularităţi structurale (corecţii pentru mărimea ciclului, legături endo- sau exociclice etc.) din formulare de calcul pentru chimişti. Pentru uşurarea calculelor, ecuaţia (13) se logaritmează. Logaritmii expresiei $n^2 - 1/n^2 + 2$ pentru diferite valori ale indicelui de refracţie se găsesc în tabele ajutătoare pentru calculul refracţiei specifice după Lorenz—Lorenz.

După datele lui Tripathi, formula (14) oferă o concordanţă mulţumitoare între valorile calculate şi cele găsite ale tensiunii superficiale la 20°C pentru diverşi compuşi organici, hidrocarburi, alcooli, esteri, amine etc. Concordanţa poate fi îmbunătăţită, dacă se foloseşte sistemul mai nou de refracţii moleculare al lui Vogel]11, 12].

Calculul indicelui de refracţie la o temperatură dată sau al refracţiei moleculare cunoscînd tensiunea superficială la aceeaşi temperatură este, de asemenea, posibil. În tabelele 1 şi 2 se prezintă modul cum se verifică relaţia (13) într-un interval de temperaturi ales convenabil în funcţie de datele experimentale existente în literatură pentru sulfura de carbon şi *n*-hexan.

Valorile calculate prezintă un mare grad de încredere. Coincidenţa valorilor calculate cu cele găsite experimental, după date din literatură, este foarte mulţumitoare, dacă se ţine seama de erorile la care sînt supuse determinările lui n şi γ şi de faptul că ele sînt măsurate adesea prin metode diferite, nu provin de la aceeaşi sursă, sînt selectate din lucrări publicate la intervale de timp apreciabile şi chiar aceste valori arată mici variaţii în funcţie de factorii menţionaţi.

Aşa cum se va arăta într-o altă lucrare, formula prezintă şi avantajul de a putea fi exprimată într-o serie omoloagă în funcţie de numărul de atomi de carbon, ceea ce prezintă interes dacă se are în vedere faptul că numeroase secvenţe şi regularităţi ale proprietăţilor fizico-chimice ale compuşilor organici sînt în funcţie de numărul de atomi de carbon [13, 14, 1 5]

Concluzii

În intervale suficient de depărtate de temperatura critică, tensiunea superficială a lichidelor neasociate este proporţională cu puterea a patra a termenului $n^2 - 1/n^2 + 2$, din formula refracţiei lorenziene. S-a dedus, pe altă cale, formula lui Tripathi [9] şi s-a arătat că această relaţie este independentă de temperatură. Cu date din literatură s-a verificat relaţia dedusă pentru sulfură de carbon şi *n*-hexan.

1. Joshi, S. şi Tuli, G. În: J. Chem. Soc. **1951**, p. 873.
2. Mumford, S. A. şi Phillips, J. W. C. În: J. Chem. Soc. **1929**, p. 2 115.
3. Sugden, J. În: J. Chem. Soc. **1927**, p. 1 117.
4. Meissner, H. P. şi Michaelis, A. S. În: Ind. Eng. Chem. **41**, 1949, p. 2 782.
5. Rosen, J. P. În: J. Amer. Opt. Soc. **37**, 1947, p. 932.
6. Herz, W. În: Zeit. für Anorg. Chem. **159**, 1926, p. 316.
7. Rios-Suarez, E. În: Annales real. espan. fis. y. quim. **48**, B 1952, p. 548;, C.A. **47**, 1953, p. 3 642.
8. Talati, A. M. În: J. Ind. Chem. Soc. **33**, 1956, p. 301; C.A. **50**, 1956, p. 14 295.
9. Tripathi, K. În: J. Ind. Chem. Soc. **18**, 1941, p. 411.
10. Ssamîghin, M. M. În: J. Fiz. himii **10**, 1937, p. 455, cf. Chem. Ztr. bl. **1939**, I, 1946.
11. Vogel, A. I. În: J. Chem. Soc., **1948**, p. 1 833.
12. Vogel, A. I. , Creswell, W. T., Jeffery, J. şi Leicester, J. În: J. Chem. Soc. **1952**, p. 514.
13. Farkaş, Ad. Physical Chemistry of the Hydrocarbons — Academic Press N.Y., 1950.
14. Neniţescu, C. D., Ţiţeica, S. şi Irimescu, I. În: Die Naturwissenschaften **26**, 1938, p. 629.
15. Varshni, Y. P. şi Srivastava, S. N. În: J. Chem. Phys. **22**, 1954, p. 349.

Cornelia Potmischil şi F. Potmischil: **Unele proprietăţi fizice ale bromurii de benziliden**

Deşi sinteza bromurii de benziliden, pe diverse căi, a fost descrisă de mai mulţi cercetători [1—5], proprietăţile fizice ale acestui compus sînt încă insuficient cunoscute. După cum reiese din tabela 1, cu o singură excepţie [2], toţi cercetătorii s-au limitat la indicarea temperaturii de fierbere a substanţei obţinute, care temperatură diferă de altfel considerabil de la caz la caz.

Sintetizînd o cantitate de bromură de benziliden necesară unei lucrări, autorii prezentei comunicări au determinat unele constante fizice ale acesteia, obţinînd valori care, cu excepţia uneia dintre temperaturile de fierbere [3], diferă de asemenea de cele indicate în literatură. Întrucît identitatea şi puritatea compusului este dovedită cu prisosinţă prin analiza elementară, refracţia moleculară şi spectrul de R.M.N. (fig. 1), este oportun ca datele anterioare să fie corectate şi completate, după cum urmează:

T.f. = 125°/20 mm Hg; 116°/12 mm Hg
n_D^{23} = 1,6108
d_4^{23} = 1,8555
μ = 2,09 D

Tabela 1

CONSTANTE FIZICE ALE BROMURII DE BENZILIDEN, INDICATE ÎN LITERATURĂ

Temperatura de fierbere, (°C/mm Hg)	n_{dD}	d^{15}	Literatura
130—140/20	—	—	[1]
156/23 155/20	1,541*	1,51	[2]
119—124/20—25 105—107/12—15	—	—	[3]
—	—	—	[4]
100—115/20	—	—	[5]

* Nu se menţionează la ce temperatură.

Partea experimentală

Sinteza bromurii de benziliden: La 431 g (1 mol) PBr_5 s-au adăugat cu picătura, răcind cu ghiaţă, 106 g (1 mol) benzaldehidă proaspăt distilată. Amestecul de reacţie, iniţial de culoare foarte închisă, s-a încălzit apoi pe baia de apă circa 1 oră (pînă a devenit clar şi aproape incolor), după care s-a fracţionat la presiune scăzută. Ultima fracţiune care a distilat constant la 125°/20 mm Hg (170°C în baia de ulei), a reprezentat 165 g (randament 66%) de bromură de benziliden pură, cu n_D^{23} = 1,6108 şi d_4^{23} = = 1,8555. $RM_{găsită}$ 46,74; $RM_{calc.}$ 46,53 (din refracţiile de legături).

R.M.N. (în CCl_4, TMSint. = 0)*: multiplet complicat (5 H) între δ 7,66 — δ 7,13 p.p.m. (protonii aromatici) şi singlet ascuţit (1 H) la δ 6,58 p.p.m. (protonul din catena bromurată).

$C_7H_6Br_2$ (249,9).

Calculat: C 33,64 H 2,42 Br 63,94
Găsit: C 33,34 H 2,47 Br 64,02

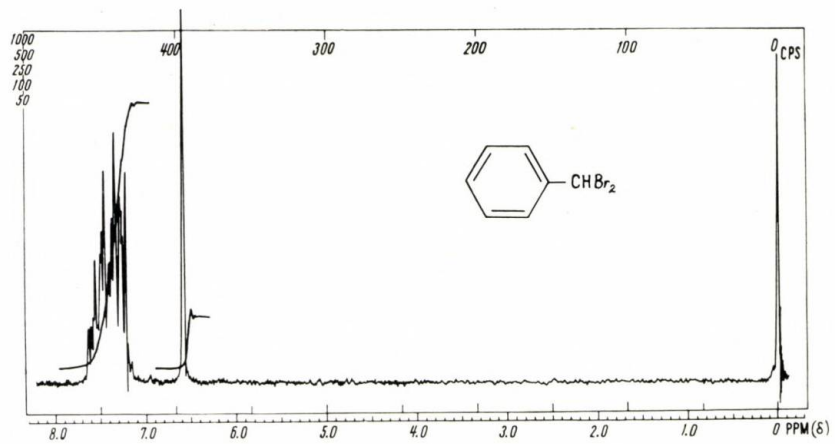
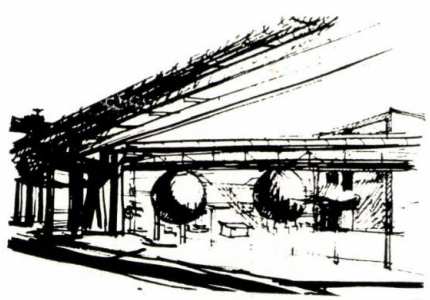


Fig. 1. Spectrul de R.M.N. al bromurii de benziliden, în CCl_4.

1. Michaelson, C. şi Lippmann, E. În: Compt. rend., **60**, 1865, p. 722; Bull. Soc. chim. France, [II], **IV**, 1865, p. 251.
2. Curtius, Th. şi Quedenfeldt, E. În: J. Prakt. Chem., **58**, 1898, p. 369.
3. Vorländer, D. În: Liebigs Ann. Chem., **341**, 1905, p. 1.
4. Heble, L. S., Nadkarni, D. R. şi Wheeler, T. S. În: J. Chem. Soc., **1938**, p. 1 322.
5. Ford, M. C. şi Waters, W. A. În: J. Chem. Soc., **1952**, p. 2 240.

* Spectrul de R.M.N. a fost înregistrat. de Fiz F. Chiraleu, cu un aparat „Varian A 60-A".



Athena, Turuta T., Crişan, şi Aurelia Cernenco **Metodă de determinare a Fe, Zn şi Cr din catalizatori.** Pentru determinarea Fe, Zn şi Cr din catalizatorii de dehidrogenare a hidrocarburilor parafinice, olefinice, alchilaromatice sau din alţi catalizatori, în prezent se folosesc metode de dezagregare alcalină, care prezintă următoarele dezavantaje:

— obţinerea de cele mai multe ori a unei topituri neomogene, care mai conţine catalizator nedezagregat, necesitînd operaţii suplimentare pentru aducerea ionilor în soluţie sau chiar repetarea integrală a dezagregării;

— efectuarea dezagregării în cuptor electric, care necesită timp îndelungat;

— utilizarea dezagregărilor separate pentru fiecare element analizat;

— trecerea în soluţia de analizat a SiO_2, care îngreuiază ulterior mersul analizei;

— utilizarea fără recuperare a unui număr însemnat de creuzete de cuarţ;

— durata de minimum 18 ore pentru efectuarea unei analize complete.

Metoda de faţă înlătură dezavantajele menţionate prin folosirea dezagregării umede a catalizatorilor cu amestec de acizi clorhidric, sulfuric şi percloric, permiţînd determinarea, pe aceeaşi probă de dezagregare, a zincului şi a fierului complexonometric în prezenţa indicatorului negru eriocrom T, respectiv acid sulfosalicilic, şi a cromului iodometric în prezenţă de amidon.

Drept reactivi au fost întrebuinţaţi: acid clorhidric concentrat, p.a.; acid sulfuric concentrat, p.a.; acid percloric concentrat, p.a.; amoniac, soluţie 25%; complexon III, soluţie 0,05 M; hidroxid de sodiu, soluţie 30%; apă oxigenată, soluţie 3%; persulfat de sodiu, p.a.; iodură de potasiu, soluţie 20%; tiosulfat de sodiu, soluţie 0,1 N; negru eriocrom T; acid sulfosalicilic, soluţie 10—20%; soluţie-tampon de $pH = 8-10$.

Tabela 1

Nr. crt.	Fe, g			Zn, g			Cr, g		
	prezent	găsit	diferenţă	prezent	găsit	diferenţă	prezent	găsit	diferenţă
1	0,0713	0,0698	—0,0015	0,0094	0,0087	—0,0007	0,0613	0,0607	—0,0006
2	0,0713	0,0695	—0,0018	0,0094	0,0086	—0,0008	0,0613	0,0605	—0,0008
3	0,0713	0,0710	—0,0003	0,0094	0,0087	—0,0007	0,0613	0,0610	—0,0003
4	0,0713	0,0698	—0,0015	0,0094	0,0092	—0,0002	0,0613	0,0605	—0,0008
5	0,0713	0,0695	—0,0018	0,0094	0,0099	+0,0005	0,0613	0,0600	—0,0013
6	0,0713	0,0699	—0,0014	0,0094	0,0089	—0,0005	0,0613	0,0608	—0,0005
7	0,0713	0,0700	—0,0013	0,0094	0,0089	—0,0005	0,0613	0,0607	—0,0006
8	0,0713	0,0703	—0,0010	0,0094	0,0091	—0,0003	0,0613	0,0600	—0,0013

Modul de lucru

Se cîntăresc la balanţa analitică 0,2—0,25 g catalizator fin mojarat, se atacă succesiv cu 40 ml $HClO_4$, 37 ml HCl, 37 ml H_2SO_4 şi se încălzeşte apoi pe sită la flacără potrivită pînă la dezagregare completă, după care se mai continuă încălzirea încă 10 min, evitîndu-se fierberea soluţiei. Soluţia răcită se aduce la balon cotat de 500 ml cu apă distilată. Din balon se iau 100 ml într-un flacon de titrare, se precipită Fe $(OH)_3$ cu 30 ml amoniac 25%, se filtrează pe hîrtie de filtru bandă albă şi se spală de trei ori cu apă distilată. Se dizolvă precipitatul direct pe filtru cu circa 100 ml HCl 0,1 N, apoi se spală filtrul de 2—3 ori cu apă distilată, colectîndu-se soluţia obţinută într-un flacon de titrare. Se adaugă 1—5 ml acid sulfosalicilic 5—10% şi se titrează cu complexon III 0,05 M pînă la virarea culorii indicatorului de la roşu-violet la galben.

Pentru determinarea zincului se iau 25 ml din soluţia iniţială, se aduc la $pH = 7-8$ cu NaOH 30%, se adaugă 10 ml soluţie-tampon amoniac — clorură de amoniu cu $pH = 8-10$ şi se titrează cu complexon III 0,05 M în prezenţa indicatorului negru eriocrom T, pînă la virarea culorii de la violet la albastru.

Pentru determinarea cromului se iau 25 ml soluţie, se aduc la $pH = 12-13$ cu NaOH 30%, se adaugă 25 ml H_2O_2 3% şi se fierbe pînă nu se mai degajă bule de O_2. După răcire se acidulează cu H_2SO_4 1 : 3, se adaugă 2 g pirofosfat de sodiu, 10 ml soluţie KI 20%, se lasă în întuneric 5—10 min, după care se titrează cu $Na_2S_2O_5$ 0,1 N în prezenţă de amidon.

Metoda a fost verificată pe amestecuri sintetice de fier, zinc şi crom. Rezultatele obţinute sînt date în tabela 1.

Concluzii

Metoda permite determinarea, în limita erorilor obişnuite în analiza volumetrică, a fierului, a zincului şi a cromului din catalizatorii de dehidrogenare a hidrocarburilor parafinice, olefinice, alchilaromatice sau din alţi catalizatori.

Prin înlocuirea dezagregării alcaline pe cale uscată, cu dezagregare umedă acidă, se reduce timpul de efectuare a unei analize de la circa 18 la circa 5 ore.

1. Liteanu, C.: Chimie analitică cantitativă. Volumetria. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1964.
2. Pribil, R.: Complexonii în chimia analitică (traducere din limba cehă), Ed. tehnică, Bucureşti, 1961.
3. Demetrescu, A., Tutoveanu, A. şi Ionescu, M. Analiza tehnică a minereurilor, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966.

Am reținut pentru dumnevoastră...

Consumul de energie electrică în industria chimică este în continuă creştere. Energia electrică este utilizată în industria chimică sub două forme, şi anume sub formă de energie mecanică, termică sau luminoasă, forme în care energia electrică se consumă în toate ramurile industriei, şi sub formă de energie de proces, caracteristică industriei chimice în procese de electroliză şi în procese de temperaturi înalte.

Procesele de electroliză deşi sînt cunoscute de circa 150 de ani sînt limitate industrial din motive economice, la fabricarea clorului şi a sodei caustice, a aluminiului şi magneziului, a metalelor alcaline şi în cantităţi mici la fabricarea hidrogenului. O serie de procese de reducere sau de oxidare în chimia organică deşi sînt cunoscute de multă vreme nu şi-au găsit încă aplicaţia industrială datorită neeconomicităţii lor. Cercetările din domeniul electrochimiei nu au fost însă abandonate în ultimii ani din aceste motive, într-o serie de laboratoare punîndu-se la punct noi procese electrochimice din domeniul produselor organice, care apar totuşi competitive. Ca exemplu se poate cita procedeul Monsanto de electrohidrodimerizarea acrilonitrilului la adiponitril, precum şi procedeele de electroliză în fază gazoasă elaborate la Universitatea Southampton în care prin reducerea bioxidului de carbon se obţin o serie de acizi hidroxicarboxilici, ca acidul glicolic şi maleic.

În alte procese electrolitice în fază gazoasă s-a studiat comportarea olefinelor, respectiv a etilenei şi a propilenei. În acest domeniu, folosindu-se ioni de mercur drept electrolit ce se regenerează continuu, prin oxidarea propilenei s-a obţinut acroleina, iar prin oxidarea etilenei, acetaldehida.

În instalaţiile de electroliză destinate preparării de substanţe organice structura preţului de cost este în medie următoarea:

— amortizări	35%
— materii prime	35%
— energie electrică	15%
— manoperă	5%
— utilităţi	5%

Din analiza acestei structuri rezultă că extinderea procedeelor electrolitice trebuie făcută în continuare în mai mare măsură pe linia îmbunătăţirilor tehnologice ale instalaţiilor şi a reducerii costului acestora decît pe seama reducerii consumului de energie electrică. Bazaţi pe aceste principii o serie de cercetători printre care şi cei de la Universitatea Newcastle şi-au axat activitatea pe punerea la punct a unor procedee de electroliză cu electrozi fluidizaţi în care particulele dispersate în strat fluidizat acţionează ca electrozi.

Un alt domeniu în care s-au realizat perfecţionări în concepţia celulelor este cel al celulelor cu combustibili. În acest domeniu s-a propus, de exemplu, utilizarea celulelor cu combustibil pentru descompunerea amalgamului de sodiu cu ajutorul aerului şi a apei, cu generare de energie electrică ce se reutilizează în celula de electroliză a clorurii de sodiu.

Procesul de descompunere a amalgamului într-o celulă cu combustibil, cu electrod de aer decurge conform reacţiei:

$$4Na \cdot Hg + O_2 \text{ (aer)} + 2H_2O \rightarrow 4NaOH + 4Hg$$

este realizabil din punct de vedere tehnic, însă nu este suficient de competitivă din punct de vedere economic, datorită necesităţii utilizării platinei.

Un alt progres în instalaţiile de electroliza clorurii de sodiu îl constituie realizarea unor anozi stabili din punct de vedere dimensional. În cazul utilizării unor astfel de anozi în comparaţie cu cei din grafit, tensiunea celulei a scăzut de la 4,97 la 3,90 V, iar viaţa anodului de la 10 luni la 2 ani.

Un domeniu în care energia electrică a început să fie utilizată tot mai larg în industria chimică este acela al reacţiilor ce au loc în descărcări electrice în gaze, denumit mai mult sau mai puţin corect electrochimia în fază gazoasă. Acest domeniu în care au loc descărcări între electronii separaţi printr-unul sau mai mulţi reactanţi în fază gazoasă nu trebuie confundat cu domeniul reacţiilor la temperaturi înalte cu ajutorul plasmei. În domeniul electrochimiei în fază gazoasă se desprind trei grupe de reacţii, şi anume, unele ce au loc în timpul descărcărilor la tensiuni joase şi la presiuni relativ joase, altele în care descărcările au loc la nivelul microundelor de radio şi care pot avea loc la presiuni mai înalte ce pot ajunge pînă la presiunea atmosferică şi, în sfîrşit, cea de-a treia grupă de reacţii în care descărcările sînt similare unui efect corona. În cadrul acestei din urmă grupe, datorită faptului că cei doi electrozi sînt separaţi şi printr-un mediu dielectric puternic, tensiunile de lucru folosite sînt mari de ordinul a 5—10 kV.

Dintre reacţiile electrochimice în fază gazoasă cele legate de fabricarea ozonului sînt aplicate industrial. În general aceste procese decurg cu randamente scăzute, iar eforturile depuse pe această linie îmbunătăţind procesul de răcire, modificînd frecvenţa şi tensiunea curentului şi modificînd presiunea parţială a oxigenului nu au dus la rezultate deosebite.

În ceea ce priveşte hidrazina, la care este necesară obţinerea unei concentraţii ridicate, cercetările efectuate, deşi foarte laborioase, nu au permis atingerea fazei industriale. La Universitatea Newcastle s-au făcut cercetări ample privind studiul tuturor factorilor ce intervin în proces, iar la Universitatea din Liverpool s-a experimentat şi obţinerea hidrazinei cu ajutorul unui electrod introdus în amoniac în fază gazoasă, celălalt electrod fiind interfaţa dintre amoniacul lichid şi cel în fază gazoasă.

Nici acetilena obţinută cu ajutorul arcului electric nu a cunoscut o extindere industrială prea mare datorită lipsei de competitivitate a procedeului. Încercările de obţinere a formaldehidei prin descărcări electrice, într-un amestec de metan şi vapori de apă au dus, de asemenea, la randamente foarte scăzute (circa 1,5 g/kW oră).

Din exemplele date, rezultă că pentru industrializarea unor astfel de procedee cercetările trebuie continuate atît pe linia îmbunătăţirii randamentelor, cît şi pe cea a îmbunătăţirii soluţiilor constructive ale celulelor respective.

Tehnologia plasmei care a luat un mare avînt în ultimii ani în multe domenii ale tehnicii a devenit pentru chimişti o unealtă preţioasă pentru realizarea de reacţii la temperaturi foarte înalte. Pe această cale s-au obţinut la un înalt grad de puritate bioxid de titan din tetraclorură de titan şi bioxid de siliciu din tetraclorură de siliciu.

O altă aplicaţie interesantă a plasmei recent realizată o constituie aşa-numitul furnal cu perete lichid care permite obţinerea din soluţii a unor pulberi solide fin divizate cu proprietăţi de curgere foarte interesante. Acest furnal este echipat cu un tub orizontal confecţionat din material refractar care se roteşte într-un cîmp de plasmă. Produsele ce acoperă cilindrul se topesc rapid şi printr-o răcire eficientă devin pulverulente.

Electroformarea constituie alt domeniu de utilizare a energiei electrice în industrie, alături de electrodepunere. Aceste procedee se folosesc pentru depunerea unor metale refractare din sărurile lor topite, ca tantalul şi niobiul. Întrucît aceste metode nu sînt deosebit de atractive cercetările actuale sînt axate pe folosirea unor solvenţi organici.

În sfîrşit un ultim domeniu al electrochimiei îl constituie industria de baterii şi acumulatori la care eforturile sînt axate pe obţinerea unor elemente compacte cu capacităţi cît mai mari. Pentru viitoarele autovehicule sînt necesari acumulatori cu

capacităţi între 60 şi 208 Wh pe kg şi cu densităţi de curent între 88 şi 100 W/kg aşa cum rezultă din tabela următoare:

	Capacităţi, Wh/kg	Densitatea de curent, W/kg
Maşini utilitare	60	88
Turisme	208	100
Posibilităţi actuale		
Acumulator cu plumb	22—31	77 (pentru perioade scurte)
Acumulatori Ni-Cd sau Ni-Fe	26—31	pînă la 660
Celule Li-Cl	teoretic 2 200	—
Celule Na-S	teoretic 1 320	—
Celule zinc-aer	110	70
Celule fluidizate	240	50
Celule cu combustibil (H_2/aer)	—	66

Celulele cu combustibil care prezintă unele avantaje ridică probleme grele în ceea ce priveşte temperatura combustibilului (hidrogenul) atît sub formă de gaz, cît şi sub formă lichefiată. De aceea se recurge la metanol drept combustibil. În comparaţie cu acestea celulele metal-aer, şi din acestea celulele zinc-aer care apar destul de avantajoase prezintă unele dificultăţi cu privire la placarea zincului în cazul unor densităţi ridicate de curent. O îmbunătăţire la aceste celule, care par a cîştiga tot mai mult teren constă din utilizarea unui electrod fluidizat de zinc. Alte sisteme experimentate sînt sistemele sodiu-sulf şi litiu-clor necesitînd un electrod de aer. De asemenea se preconizează realizarea unei celule cu combustibil hidrogen-oxigen reversibilă cu regenerarea hidrogenului în celulă. Astfel de celulă ar putea genera ca subprodus oxigenul. Deşi aceşti acumulatori prezintă o importanţă industrială datorită posibilităţilor de a înlocui actualele motoare cu explozie generatoare de gaze poluante, din industria de automobile, realizarea unor acumulatori competitivi este încă la început, rezultatele obţinute pînă în prezent neputînd permite să se tragă concluzia că această înlocuire va avea loc în viitorul apropiat.

Oricum perspectivele extinderii utilizării electrice în industria chimică nu sînt legate numai de îmbunătăţirea tehnologiilor electrochimice folosite. Această extindere este condiţionată şi de preţul de cost al energiei electrice, care în perspectivă este apreciat că va scădea ca urmare a realizării unor centrale atomoelectrice de mare capacitate.

Problema poluării apelor ca efect al intensificării industrializării este o problemă deosebit de complexă la a cărei rezolvare sînt antrenate cercuri largi de cercetători de specialităţi diferite din cadrul ţărilor puternic industrializate. O dată cu creşterea generală a nivelului de trai omul civilizat are nevoie pentru uzul propriu de tot mai multă apă potabilă, iar dezvoltarea industriei înseamnă nemijlocit o creştere a consumului de apă. Pe de altă parte în paralel cu aceste aspecte, cantitatea de deşeuri ce se colectează în lacuri, rîuri, mări şi oceane creşte, iar populaţia globului creşte de asemenea.

În ultimii ani, Canada, S.U.A. şi Suedia s-au sesizat de înrăutăţirea calităţii apelor curgătoare şi ale lacurilor. Această înrăutăţire nu s-a limitat numai la apariţia unor compuşi minerali în concentraţii mari, în apele sus-amintite, ci a generat o dezvoltare rapidă, neobişnuită, de alge, care au creat la rîndul lor un adevărat vid biologic pentru peşti, respectiv un dezechilibru biologic. Cunoscute în lumea specialiştilor sub denumirea de ape eutrofice, aceste ape au generat numeroase cercetări pentru determinarea elementelor care pot provoca astfel de dezvoltări şi a factorilor care provoacă acumularea acestora în ape.

Primele cercetări, axate pe eutroficarea apelor, au început acum două decenii în S.U.A., cînd s-a remarcat în lacurile de lîngă Madison o creştere bruscă şi foarte rapidă a algelor. Eutroficarea apelor nu trebuie confundată cu poluarea uzuală a acestora, cînd cantităţi mari de substanţe toxice distrug şi flora şi fauna acestora.

Eutroficarea este o formă particulară de poluare în care apele primind cantităţi deosebit de mari de substanţe nutritive pentru alge permit dezvoltarea într-un ritm anormal a acestora.

La o primă vedere apele eutrofice pot apare utile în sensul că o creştere a vegetaţiei acvatice duce la o creştere a conţinutului de oxigen al acestor ape.

Dezavantajul însă este generat de viteza de creştere a masei vegetale care, intrînd tot atît de repede în descompunere, consumă oxigenul din apă, făcînd imposibilă viaţa peştilor. Procesul de eutroficare a apelor nu este întotdeauna generat de om. Apele de primăvară provenite din topirea zăpezilor în munţi creează în unele lacuri de acumulare fenomene similare cu creşterea algelor. Aceste fenomene naturale ocazionale care au apărut în bazine neindustrializate şi al cărui mecanism nu este încă pe deplin cunoscut este pus pe seama antrenării de pe suprafaţa solului a unor cantităţi sporite de compuşi ai carbonului, fosforului şi azotului. Caracterul periodic al acestui fenomen caracteristic primăverii nu a provocat însă dezechilibru biologic de lungă durată şi nici efecte negative importante în utilizarea acestor ape.

Procesul de eutroficare provocat însă de om şi care deranjează pe om, este cel al dezvoltării algelor din specia Cyanophyta în perioada de vară. Din determinările făcute în anumite lacuri s-a ajuns la concluzia că în apele eutroficate aceste alge pot creşte cu o viteză de pînă la 56 mg substanţă uscată pe litru de apă în 36 ore. Atît metodele de analiză, cît şi concentraţiile limită de substanţe nutritive peste care o apă este eutroficată sînt încă discutate în rîndurile specialiştilor fără să se fi ajuns la o opinie cît de cît unanimă. Astfel, în timp ce unii oameni de ştiinţă apreciază că procesul de dezvoltare a algelor începe la un conţinut în fosfor de peste 0,01 mg/l, alţii consideră că pragul inferior este mai mare şi că toate apele colectate din terenuri agricole, în care s-au utilizat îngrăşăminte, conţin cel puţin 0,01 mg/l fosfor. Drenarea terenurilor agricole permite acumularea unor importante cantităţi de azot, precum şi de microelemente aşa încît eutroficarea apei nu este generată numai de tripolifosfatul de sodiu din detergenţii de uz casnic, cum apreciază unii specialişti.

Experienţele recente au dovedit că în laborator se pot realiza dezvoltări explozive de alge prin expunerea acestora unor surse bogate de bioxid de carbon şi, respectiv, a celui provenit din descompunerea altor alge şi că acest fenomen nu este influenţat sensibil de conţinutul în fosfor şi azot al apei.

Continuîndu-se pe această idee, o serie de experimentări privind culturile de alge în medii îmbogăţite în azot şi fosfor au dus la concluzia că aceste elemente au un efect relativ mic în comparaţie cu mediile de cultură neîmbogăţite. De asemenea s-a dovedit că microorganisme de tipul bacteriilor, protozoarelor sau algelor sînt capabile să depoziteze în celulele lor cantităţi mult mai mari de fosfaţi decît necesită şi pe care le eliberează adesea la o modificare a *p*H-ului mediului în care trăiesc. Pornind de la aceste realităţi se poate trage concluzia că fosfaţii circulă foarte repede între algele care mor şi cele ce se dezvoltă, aşa încît o dezvoltare explozivă necesită de fapt o cantitate foarte mică de fosfaţi suplimentari.

Din aceleaşi cercetări a rezultat că algele menţionate trăiesc în simbioză cu bacteriile care preiau oxigenul de la alge şi le dau acestora bioxidul de carbon. Acizii humici şi alte substanţe organice, provenite din descompunerea plantelor constituie sursele de carbon necesare dezvoltării acestora. Oricum, dacă excesul de fosfor sau de azot nu poate genera o dezvoltare explozivă a algelor şi acest lucru apare în prezent destul de clar, necesitatea unei surse de carbon suplimentare în asemenea perioade nu poate fi explicată decît prin faptul că simbioza amintită permite metabolizarea unor surse de carbon pe care plantele în mod uzual nu le pot valorifica din apele în care se dezvoltă.

Dintre microelemente numai cobaltul şi manganul sînt necesare pentru o dezvoltare explozivă a algelor. Pînă în prezent nu s-au putut găsi explicaţii privind condiţiile de apariţie a acestor microelemente în concentraţii mai mari, în anumite perioade. Toate aceste aspecte descrise succint demonstrează complexitatea fenomenului de eutroficare a apelor.

În S.U.A., Canada, Suedia şi Elveţia acţiunile de combatere a eutrofică rii apelor au fost concentrate pe rolul fosforului în acest proces. În Canada s-a legiferat limitarea conţinutului de fosfaţi în detergenţi, iar în S.U.A. este în curs de legiferare. În Suedia şi Elveţia se merge pe ideea eliminării fosfaţilor din apele reziduale.

Din lucrări mai recente rezultă că diferite alge necesită pentru dezvoltare cantități mici dar variabile de calciu, fier, cupru, mangan, molibden, vanadiu, bor și siliciu. Pînă în prezent se dețin puține informații cu privire la forma în care aceste elemente apar în apă și la forma în care ele sînt asimilate de către plante, întrucît urme din aceste elemente par a fi suficiente pentru o dezvoltare luxuriantă.

Problema este și mai complicată întrucît cercetări foarte recente cu privire la absorbția de microelemente din apa de mare pe hidroxizi amfoteri au dus la concluzia că în timp ce vanadiul se absoarbe, molibdenul care se găsește în proporție de cinci ori mai mare nu este absorbit. Determinarea formei în care se asimilează fiecare microelement este o sarcină deosebit de grea cu atît mai mult cu cît proveniența acestora în apele rîurilor și lacurilor, la concentrația în care ele au fost găsite, este practic necontrolabilă.

În afara apelor reziduale o altă sursă cu o compoziție foarte variabilă o constituie apele meteorice, care după spălarea terenurilor de pe care se scurg prezintă un conținut ridicat de elemente nutritive și de produși organici, iar cele colectate din orașe au un conținut deosebit de variat de produse organice și microelemente.

Dacă se pornește de la premisa că în complexul de fenomene naturale care contribuie la îmbogățirea apelor cu elemente nutritive necesare dezvoltării plantelor, omul mai intervine cu un surplus de elemente nutritive ce poate fi limitat, primul element asupra căruia s-au oprit cercetătorii în Canada și Suedia a fost fosforul. Acesta provine din detergenți, din apele de spălare a cazanelor cu abur și din apele meteorice care se scurg pe terenuri arabile, în care s-au administrat îngrășăminte cu fosfor. Părerile specialiștilor cu privire la ponderea pe care o ocupă fiecare din cele trei surse de fosfor în ape diferă în limite foarte largi. Astfel, ponderea fosfaților proveniți din detergenți în apele reziduale ale localităților este de 33 pînă la 70% din cantitatea totală de fosfați existenți în aceste ape.

În această situație, ținînd seama de faptul că determinările experimentale au dovedit că modificarea concentrației de fosfați în ape nu modifică substanțial viteza de creștere a algelor, se pune problema dacă înlocuirea fosfaților în detergenți cu alte produse nu va crea probleme și mai greu de rezolvat.

Degradarea polifosfaților din apele reziduale a constituit de asemenea o problemă de studiu. În funcție de *p*H și de temperatură polifosfații hidrolizează în ortofosfați care precipită cu calciul din apă. În S.U.A. și Suedia tripolifosfatul de sodiu a început să fie înlocuit cu nitrilotriacetatul de sodiu care pe baza unor cercetări de laborator se degradează rapid. Cercetările efectuate în Suedia pe scară mai mare au demonstrat că biodegradabilitatea acestuia atinge, în funcție de temperatură, numai 60—80%, iar nitroaminele ce pot proveni prin degradarea parțială a nitrilotriacetatului de sodiu sînt cancerigene.

Prevenirea eutroficării apelor din lacuri se poate realiza pe mai multe căi, ca, de exemplu, prin folosirea de algicide, prin realizarea unei circulări verticale pentru prevenirea unei stratificări termice, sau prin precipitarea unor elemente nutritive solubile cu reactanți adecvați.

O altă cale de prevenire constă din modificarea formelor de îngrășăminte actuale în sensul producerii unora cu o solubilitate mai redusă la apele meteorice, precum și prelucrarea apelor menajere cu eliminarea fosfaților înainte de evacuarea lor în lacuri.

Eliminarea compușilor cu azot și cu fosfor a constituit obiectivul a numeroase cercetări și experimentări în America de Nord, Suedia și Elveția. Azotul redus biologic la amoniac este eliminat printr-o puternică aerare a apelor reziduale, care este destul de costisitoare datorită energiei de pompare. Dacă azotul este însă prezent în apele reziduale sub formă de azotați, eliminarea lui este și mai costisitoare.

Fosforul este eliminat din apele reziduale prin precipitare cu var, cu săruri ferice sau cu săruri feroase (cloruri sau sulfați), compușii fierului fiind în unele cazuri deșeuri ale industriei siderurgice ce pot fi astfel valorificate.

Pentru eliminarea fosforului precipitarea se poate provoca fie în prima fază a epurării o dată cu decantarea apelor, fie în timpul oxidării biologice, ori ulterior, după decantarea nămolurilor. Cantitatea de fosfor eliminată prin precipitare reprezintă în medie 95% din cantitatea de fosfor existentă inițial, cantitatea de fosfați reziduali maximă nu depășește în apele reziduale epurate 0,5 mg/l.

Practica a dovedit că cea mai indicată precipitare a fosforului este cea realizată o dată cu decantarea. Pe de altă parte epurarea biologică a apelor reziduale, cu ajutorul nămolurilor active, consumă pînă la 80% din fosforul existent, cantitate însă insuficientă pentru ca în apa limpezită conținutul în fosfor să nu depășească limita prescrisă în majoritatea normelor, de 0,5 mg/l.

Anhidrida ftalică constituie obiectul mai multor studii de conjunctură ca urmare a dezvoltării rapide a capacităților de producție din ultimii ani și a dificultăților ce încep să apară în desfacerea producției.

Producția de anhidridă ftalică a cunoscut o dezvoltare importantă după anul 1960 cînd alături de naftalina de la cocserii a început să fie utilizată ca materie primă pe scară tot mai largă, ortoxilenul.

În această situație și ținînd seama de noile capacități de producție ale instalațiilor de ortoxilen de 50 000—60 000 t/an, instalațiile vechi de capacități de producție reduse, folosind ca materie primă naftalina, nu mai sînt competitive.

Un excedent de capacitate a apărut și în industria plastifianților care în prezent este, de asemenea, în situația de a nu fi folosită la capacitatea totală. Marii producători pentru a reduce cheltuielile de producție au construit instalațiile de plastifianți pe aceeași platformă cu cele de anhidridă ftalică. În această situație se află, de exemplu, concernul BASF al cărui procedeu de obținere a anhidridei ftalice prezintă o serie de avantaje importante atît în ceea ce privește consumurile specifice, cît și în ceea ce privește investiția specifică, în comparație cu procedeele existente.

British Petroleum și-a construit o instalație nouă de anhidridă ftalică de 70 000 t/an pornind de la *o*-xilen care alimentează o instalație de plastifianți de 130 000 t/an.

În această situație unii specialiști consideră că în perspectivă, situația instalațiilor de anhidridă ftalică neintegrate va fi din ce în ce mai grea. Pe piața capitalistă se întrevede ca în viitorii ani, întreaga producție de anhidridă ftalică va fi concentrată în mîinile unui număr foarte restrîns de producători. În această situație se întrevede că instalațiile mici vor deveni neeconomice chiar dacă sînt integrate, așa încît producătorii de plastifianți care dețin instalații proprii mici de anhidridă ftalică, pe procedee învechite, le vor închide și vor cumpăra anhidridă ftalică de la marii producători.

Ca urmare, în Anglia se întrevede că anhidrida ftalică va fi fabricată numai de doi mari producători, și anume Laporte și British Petroleum. De altfel în Anglia au și avut loc o serie de raționalizări în producția de anhidridă ftalică. Astfel Monsanto British Petroleum și Beck Koller și-au închis fabricile vechi de anhidridă ftalică și le-au vîndut. Instalațiile lui Monsanto și British Petroleum au fost achiziționate de Laporte, iar instalația lui Beck Koller a fost achiziționată de P. A. Chemicals.

În anul 1971, producătorii de anhidridă ftalică sînt următorii:

British Petroleum	70 000 t/an
Laporte	66 000 t/an
P. A. Chemicals	25 000 t/an
Bruts și Harvey	7 000 t/an

Capacitatea totală de producție instalată fiind deci de 168 000 t/an.

După cele mai optimiste aprecieri consumul total al Angliei de anhidridă ftalică în anul 1971 nu va depăși 90 000 t/an, situație în care apare un disponibil pentru export de aproape 70 000 t/an.

Pentru a se forma o imagine mai clară asupra excedentului de anhidridă ftalică în țările vest europene și în S.U.A., în tabela de mai jos se indică nivelul producției de anhidridă ftalică estimat pentru 1971, care este oricum sub capacitatea nominală și estimările privind consumul intern și disponibilul de export în anul 1971.

Țara	Producția	Consum intern	Disponibil pt. export
Austria	30 000	14 000	16 000
Belgia	60 000	30 000	30 000
Franța	137 000	75 000	62 000
R. F. a Germaniei	305 000	205 000	100 000
Italia	256 000	90 000	166 000
Japonia	330 000	190 000	140 000
Olanda	21 000	20 000	1 000
Spania	40 000	21 000	19 000
S.U.A.	600 000	480 000	120 000

Din examinarea acestei tabele rezultă în mod evident că în anul 1971, principalele ţări capitaliste dispun de un excedent de anhidridă ftalică la export de 654 000 t/an.
În anul 1970, preţurile medii realizate la vînzarea anhidridei ftalice exprimate în dolari pe tonă sînt următoarele:

Austria	160	Japonia	180
Belgia	160	Olanda	180
Franţa	160	Spania	220
R. F. a Germaniei	150	Anglia	190
Italia	150	S.U.A.	240

Excedentul de producţie din anul 1971 se apreciază că va contribui la reducerea în continuare a preţului de vînzare a anhidridei ftalice.
Producătorii de anhidridă ftalică speră ca în viitor preţul de vînzare al acestui produs se va reduce nu ca urmare a creşterii sensibile a consumului, ci ca urmare a scumpirii ortoxilenului. Această scumpire este pusă pe seama apariţiei în ţările puternic industrializate şi cu un număr mare de autoturisme a unor legislaţii care să interzică utilizarea antidetonanţilor pe bază de plumb în benzine. În ipoteza apariţiei unor astfel de interdicţii în S.U.A. şi în unele ţări europene cum ar fi, de exemplu, Suedia, în care problema poluării atmosferei cu plumb se pune mai acut, fabricanţii de benzine vor înlocui plumbtetraetilul cu hidrocarburi aromatice pentru a îmbunătăţi proprietăţile antidetonante ale benzinelor. În această situaţie se apreciază că va creşte preţul general al hidrocarburilor aromatice şi ca atare şi a ortoxilenului deşi acesta nu are proprietăţi antidetonante importante în benzine.
Oricum această ipoteză bazată mai mult pe optimism decît pe raţionament tehnico-economic nu poate asigura utilizarea raţională a capacităţilor existente de anhidridă ftalică din Europa, în viitorul imediat, apropiat. Ca urmare noi instalaţii care să fie competitive şi în consecinţă numai de capacităţi foarte mari nu sînt de prevăzut a fi construite în următorii 2—3 ani, datorită deficienţelor ce se întrevăd a fi întîmpinate la vînzarea produselor. Este posibil ca situaţia să se îmbunătăţească o dată cu crearea de noi capacităţi de clorură de polivinil şi de răşini care să preia treptat excedentul actual de anhidridă ftalică.
În acest sens este de menţionat faptul că în ţările vest europene consumul de clorură de polivinil a crescut cu circa 20% în anul 1970 în comparaţie cu indicele mediu din ultimii opt ani care a fost de 16%. În paralel cu acesta, producţia de clorură de polivinil a atins în 1969 2,3 mil. t marcînd o creştere de 18,5% în comparaţie cu anul 1968. În anul 1969, consumul de clorură de polivinil nu a depăşit 2,1 mil. t în aceleaşi ţări.
În comparaţie cu anul 1970, se apreciază că în anul 1975 consumul de clorură de polivinil al ţărilor vest europene va spori cu 80%, iar în anul 1980 cu 330%.
Indicele mediu anual de creştere a consumului de clorură de polivinil în perioada 1970—1975 este indicat în tabelul ce urmează:

R. F. a Germaniei	12%
Franţa	14%
Italia	15%
Belgia	12%
Olanda	12%
Anglia	10%
Suedia	11%
Norvegia	15%
Danemarca	8%
Austria	9%
Finlanda	8%
Elveţia	9%
Portugalia	13%

Întrucît aproximativ două treimi din întreaga producţie de clorură de vinil este apreciată a fi fabricată sub formă flexibilă, deci cu adaos de plastifianţi, se apreciază că şi consumul de plastifianţi şi respectiv de anhidridă ftalică va cunoaşte indicii similari de creştere care vor absorbi actualul excedent de capacitate neutilizată de anhidrida ftalică.

★ ★ ★

La Baroda — India se construieşte cu asistenţa tehnică a unei firme specializate din Franţa, o fabrică ce va produce anual 67 t apă grea. Intrarea în funcţiune va avea loc în 1973. Procedeul este acelaşi cu cel aplicat în instalaţia de la Mazingarbe — Franţa, grefat pe fabricaţia amoniacului. Gazele de sinteză se spală în contracurent cu amoniac lichid care se concentrează în deuterium, în prezenţa amidei de potasiu drept catalizator.
Separarea deuteriului de amoniac se efectuează într-un sistem de ejectoare pus la punct de Societatea Sulzer. Cea de a doua instalaţie de acelaşi fel urmează să se realizeze în continuare la Kota — Rajasthan.

★

O fabrică de acid fosforic, cu o capacitate zilnică de 300 t P_2O_5, care va costa 1,75 mil. £ urmează să se realizeze în Suedia la Hölsingborg.
Construcţia va începe în iunie 1971 şi va dura 12 luni. Procedeul aplicat este cel pus la punct de Societatea Central Prayon care duce la un acid fosforic concentrat şi un sulfat de calciu sub produs de puritate mare.

★

În Republica Arabă Unită se construieşte la Sebaiya, în apropierea hidrocentralei de la Asuan, un complex de îngrăşăminte care va produce anual 120 000 t P_2O_5 sub formă de fosfor elementar, acid fosforic şi îngrăşăminte fosfatice, în care este inclusă o fabrică de superfosfat triplu ce urmează să fie dată în funcţiune în 1974. Costul energiei electrice este de 0,3 cenţi kWh.
Investiţiile sînt evaluate la 80 mil. $ şi se realizează cu ajutorul tehnic al Uniunii Sovietice, care furnizează o mare parte din echipament.
Producţia de fosfor elementar va fi, în primă etapă, de 40 000 t, peste 50% fiind destinată exportului către U.R.S.S.

★

Pe coasta Algeriană la Arzew se va construi o fabrică de metanol cu o capacitate de 100 000 t/an, ce urmează să intre în producţie la sfîrşitul anului 1972. Investiţiile sînt evaluate la 3 mil. £ şi se realizează cu asistenţa tehnică a firmei Humphreys — Glasgow.
Instalaţia va aplica procedeul ICI de presiune joasă.

★

În Bulgaria, în cadrul complexului de la Vraţza, a fost dată în funcţiune fabrica de sulfură de carbon cu o capacitate zilnică de 65 t. Produsul finit va fi folosit în industria viscozei şi a pesticidelor.

★

Întreprinderea Tehnoexport din Bratislava a semnat de curînd un contract de colaborare cu firma Uhde privind construirea la Novaky a unei fabrici pentru electroliza clorurii de sodiu cu o capacitate anuală de 60 000 t clor. Aceasta va asigura ingineria, echipamentul pentru prepararea saramurii şi celulele de electroliză de 100 KA.
Darea în funcţiune va avea loc în decembrie 1972.

★

În Uniunea Sovietică urmează să se construiască pînă la sfîrşitul anului 1973, trei mari fabrici de amoniac cu o capacitate anuală fiecare de 300 000 t şi una de etilenă de 450 000 t.
Investiţiile totale vor fi de 110 mil. $ şi se realizează cu asistenţa tehnică a Societăţii Japoneze Toyo Eng. Corp.
Fabrica de etilenă va lucra după procedeul Lummus aplicat şi în alte instalaţii construite de aceeaşi firmă, iar cele de amoniac după metoda M.W. Kellogg.

★

În Hueleva — Spania urmează să se construiască pînă în 1972 cea de-a doua instalaţie pentru fabricarea monofosfatului de amoniu după procedeul Fisons. Aceasta va avea o capacitate anuală de 165 000 t şi este identică cu cea existentă deja în funcţiune în acelaşi combinat.
Monofosfatul de amoniu, comercializat sub denumirea de Minifos, este un intermediar important la fabricarea îngrăşămintelor compuse granulate. La ora actuală pe plan mondial, se fabrică după acest procedeu, peste 1 mil. t.

★

În Mexic la Coatzacoalcos se construieşte cu ajutorul tehnic al societăţii Ugine — Kuhlmann, o instalaţie care va produce anual 36 000 t fluorură de aluminiu din acid fluosilicic ceea ce reprezintă 10% din necesarul mondial.
Intrarea în funcţiune va avea loc la jumătatea anului 1972.

★

Pentru a rentabiliza fabricarea caprolactamei şi a acrilonitrilului, societatea TVA a experimentat în pilot cu rezultate foarte bune un nou tip de îngrăşămînt pe bază de sulfat de amoniu, deşeu şi uree soluţie 99,5%. Granularea produsului de tip 34—0—0—9 se realizează prin perlare în ulei. Rezultatele experimentărilor agricole, precum şi economicitatea noului tip de îngrăşămînt au determinat trecerea la fabricarea lui la scară industrială.

★

Societatea Bayer, pe baza rezultatelor obţinute în pilot industrializează un nou procedeu de fabricare a fluorurii de amoniu, pornind de la amoniac şi bifluorură de amoniu.
S-au stabilit ca optime următoarele condiţii de lucru: temperatură 50—100°C, presiunea 1—7 atm, concentraţia soluţiei de bifluorură 0,06—0,18 moli apă/moli bifluorură.
Procedeul este astfel proiectat încît să poată fi aplicat împreună cu fabricarea bifluorurii.
În acest mod se poate obţine fluorură de amoniu în condiţii foarte economice, după un procedeu simplu şi cu un consum mic de energie şi mînă de lucru.

★

În Uniunea Sovietică, la Novopolotsk, se construieşte o fabrică care va produce anual 40 000 t paraxilen, ce face parte din programul de investiţii de 40 mil. lire prevăzut în următorii ani pentru produsele poliesterice. Paraxilenul va fi transportat la fabrica de fibre poliesterice de la Moghilev.
Proiectarea şi punerea în funcţiune se realizează de firma engleză C.J.B.

★

La Novara, în Italia, este în curs de montaj o fabrică de acid azotic de capacitate 145 000 t/an care va lucra după procedeul Ugine-Kuhlmann. Acestuia i s-au adus modificări în sensul că au fost adăugate unele utilaje pentru o mai bună recuperare a oxizilor de azot de la alte secţii, cum ar fi, de exemplu, cea de fabricare a acidului adipic.
Un sistem asemănător a fost instalat şi pentru recuperarea acizilor diluaţi care nu pot fi folosiţi ca atare. În acest mod se rezolvă problema poluării mediului înconjurător.

★

Societatea Norsk-Hydro investeşte 50 mil. coroane norvegiene pentru dublarea capacităţii de fabricare a îngrăşămintelor de la Glomfjord.
Printre obiectivele ce urmează a se construi figurează o fabrică de acid azotic cu o producţie anuală de 119 000 t, acid 100%, instalaţii de granulare, mărirea depozitelor de produs finit. În 1972, cînd aceste investiţii vor fi gata, se vor produce aici peste 450 000 t/an îngrăşăminte.

★

În Belgia, la Oelegem se va construi o instalaţie pentru fabricarea aminelor grase de tipul alchilaminelor primare, secundare, terţiare, alchilpropilendiaminelor şi poliamine.
Investiţiile care încep în acest an sînt evaluate la 2,5 mil. $. Darea în funcţiune este prevăzută pentru toamna anului 1972.

★

Pentru dezvoltarea complexului petrochimic de la Plock — Polonia, este prevăzut a se investi în următorii cinci ani, 16 000 mil. zloţi. În primul rînd va creşte producţia de petrol de la 5,4 mil. t/an la 12 mil. t/an în 1976.

Printre capacităţile noi prevăzute figurează o instalaţie de polietilenă de densitate mare care va fi dată în funcţiune în vara anului 1971, o fabrică de *p*-xylen şi una de polipropilenă a căror construcţie va începe în anul următor.

★

În Ungaria, lîngă Szolnok, se montează o fabrică de acid sulfuric cu o capacitate anuală de 200 000 t, ce urmează să intre în funcţiune în aprilie 1972.
În acest fel producţia totală de acid sulfuric va ajunge la 650 000 t/an, satisfăcîndu-se consumul intern.

★

În Iugoslavia la Tusla a început în aprilie 1970, construcţia unei fabrici de sodă calcinată cu o capacitate zilnică de 1 000 tone. Investiţiile sînt evaluate la 350 mil. dinari şi urmează să se realizeze în 42 de luni. Proiectul instalaţiei s-a făcut de către Institutul de Industrie Chimică din Krakov, iar utilajele principale sînt livrate de Republica Democrată Germană.

★

Republica Democrată Germană construieşte în colaborare cu Polonia o fabrică de acid sulfuric cu o capacitate de 100 000 t/an, amplasată la Magdeburg.
Darea în funcţiune va avea loc la sfîrşitul anului 1972. Utilajele, livrate în întregime de Polonia, costă 20 mil. zloţi-valută.
În următorii cinci ani urmează să se construiască, în condiţii asemănătoare, încă două obiective industriale.

★

În Franţa la Mazingarbe — Pas de Calais, se construieşte o nouă instalaţie pentru producerea anuală a 250 000 t îngrăşăminte complexe, cu un conţinut ridicat de substanţă activă, de tipul 17—17—17.
Societatea Heurtey asigură proiectarea, montarea şi darea în funcţiune, care va avea loc la jumătatea anului 1971.

★

În cursul anului 1970 — preţul sulfului pe piaţa mondială a prezentat aceeaşi tendinţă de scădere înregistrată deja din anul 1969. La un moment dat se credea că datorită preţului ridicat — deci utilizarea neeconomică — domeniile de folosire a acestuia se vor limita. Marii producători de sulf — Statele Unite, Franţa, Mexic, Polonia, Canada — au luat însă măsuri încă din 1967 de a dezvolta considerabil aprovizionarea pieţei cu sulf în concordanţă cu cerinţele. Acest lucru va influenţa favorabil preţul de cost al acidului sulfuric şi implicit al îngrăşămintelor.

★

În cadrul complexului de la Berre — Franţa, este în construcţie o fabrică pentru extragerea parafinelor lineare din rezidiile parafinice rezultate la prelucrarea petrolului, prin solubilizare în uree.
Instalaţia, prima de acest fel din Franţa, va avea o capacitate de 150 000 t/an parafine lineare.
Reziduurile parafinice vor fi supuse apoi în continuare unui proces de cracare, cu obţinerea olefinelor care prin alchilare vor duce la fabricarea plastifianţilor şi detergenţilor.
În acest fel capacitatea de producţie a instalaţiei de olefine va creşte de la 100 000 t/an la 150 000 t/an, iar cea a instalaţiei de alchilare va creşte de la 20 000 la 50 000 t/an.

★

Firma Krupp construieşte în Africa de Sud la Phalaborwa o instalaţie pentru fabricarea acidului sulfuric şi a cimentului Portland folosind ca materie primă gipsul rezultat ca deşeu la obţinerea acidului fosforic. Capacitatea de producţie va fi de 1 000 t/zi clincher. Darea în funcţiune va avea loc la jumătatea anului 1971. Procedeul de fabricaţie este cel pus la punct de Societatea OSW-Linz.

★

În Belgia în cadrul Combinatului de produse chimice şi îngrăşăminte complexe de la Engis, este în curs de montaj o fabrică pentru producerea pe cale umedă a 100 t/zi acid superfosforic, după procedeul Oxy-Nordac.
Acesta va fi utilizat la obţinerea celor mai variate tipuri de îngrăşăminte complexe concentrate — lichide şi solide — satisfăcîndu-se astfel necesarul mereu crescînd de aceste tipuri de produse.
Ingineria va fi asigurată de firma britanică Woodall — Duckham.

★

Un agent nou pentru ignifugarea materialelor plastice a fost pus la punct în State!e Unite. Acesta constă dintr-o formă nouă de borat de zinc, care nu-i toxic şi care poate fi introdus direct în produsele plastice, înlocuind astfel trioxidul de antimoniu.
Comercializat sub denumirea de ZB 2335, produsul urmează a se fabrica într-o instalaţie cu o capacitate de 1000 t/an.

★

La Texas City — S.U.A., a intrat în funcţiune la sfîrşitul anului 1970, o fabrică pentru producerea anuală a 60 000 t anhidridă ftalică după procedeul BASF, folosind ca materie primă ortoxilenul. Aceasta este cea de a treia instalaţie de acest fel din S.U.A. construită de firma Badger, ce aplică procedeul menţionat.

★

Societatea americană de produse chimice U.S.I., a pus la punct într-o instalaţie-pilot cu capacitatea de 11—12 l/oră, un procedeu nou de fabricare a alcoolului etilic, prin hidratarea directă a etilenei.
Nu au fost publicate date în legătură cu natura catalizatorului.
O instalaţie cu o capacitate anuală de 250 mil. l. urmează să intre în funcţiune în septembrie 1971 la Tuscona. O dată cu aceasta, vechea instalaţie de fabricare a alcoolului prin hidratare indirectă şi anume transformarea etilenei în sulfat acid de etil urmată de hidroliză, se va dezafecta.

★

Sinteza acidului acetic pornind de la metanol şi oxid de carbon a fost studiată şi pusă la punct simultan de trei societăţi şi anume două din SUA (Monsanto şi Borden) şi una din R.F.G. (BASF).
Procedeul cel mai recent este cel al firmei Monsanto care are în construcţie o fabrică de 140 000 t/an.
În legătură cu această metodă au fost publicate foarte puţine date; se ştie doar că se utilizează un catalizator foarte activ şi selectiv care permite metanolului să reacţioneze cu oxidul de carbon la presiune şi temperatură nu prea ridicată.
Celelalte două societăţi au adoptat procedeul BASF, aplicat în două instalaţii industriale deja în funcţiune cu o capacitate de 40 000 t/an, respectiv 45 000 t/an.
Procedeul se caracterizează prin folosirea unui catalizator specific — iodura de cobalt şi a oţelului Hastelloy C în locul oţelului inoxidabil, care numai pune în libertate cationi susceptibili să otrăvească catalizatorul.
De asemenea printr-un control foarte sever se limitează reacţiile secundare care reduc randamentul în acid acetic.
Produsul finit purificat prin distilare, ajunge la o concentraţie de 99,8%.
Randamentul de transformare al metanolului în produs finit este de 90%, iar cel al oxidului de carbon de 70%.

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Presiunea vaporilor saturați și temperaturile de fierbere a hidrocarburilor. I. 1,4- și trans-2,3-dimetibiciclo (2,2,1)-heptanii.
Este utilizată metoda ebulioscopică pentru determinarea presiunii vaporilor saturați și a temperaturii de fierbere a 1,4- și *trans*-2,3-dimetilbiciclo-(2,2,1)-heptanilor.
Funcționarea ebuliometrului diferențial pe care s-au efectuat cercetările s-a verificat utilizînd probe etalon de metilciclohexan și *n*-decan, la care dependența vaporilor saturați de temperatură a fost deja studiată.
Temperaturile de fierbere s-au măsurat în intervalul de presiune 76,6—658,9 mm Hg și s-au comparat cu cele calculate după ecuația lui Antoine.
S-a determinat gradul de puritate ebuliometrică a substanțelor studiate pe baza diferenței între temperatura de fierbere și condensare, avînd toate un grad ridicat de puritate și anume: $t_{fierb.}$-$t_{condens}$, între 0,000°C la 1,4 dimetilbiciclo-(2,2,1)-heptan și 0,021°C la *n*-decan. Pe baza datelor obținute s-au calculat temperaturile normale de fierbere, căldurile de evaporare și variația entropiei la temperaturile normale de fierbere a ambilor compuși.

Varușenko, R. M., Belikova, N. A., Skuratov, S. M. și Plate, A. F., J. Fiz. Him., **44**, nr. 12, dec. 1 970, p. 3 022—3 025.

Solubilitatea apei în unele hidrocarburi clorurate. S-a cercetat într-un interval mare de temperatură (5—112°C) dependența solubilității apei în tetraclorură de carbon, tetracloretilenă, hexaclorpropenă, hexaclorbutadienă — solubilitate care s-a dovedit a fi în toate cazurile neînsemnată (la 50°C în CCl_4, solubilitatea apei este de 0,0305%). Este arătată dependența liniară a solubilității apei în hidrocarburile clorurate de temperatură, cu excepția hexaclorbutadienei, la care dependența liniară apare după 30°C (datorită formării de molecule asociate).
S-a stabilit influența gradului de hidroliză asupra solubilității apei în hidrocarburile clorurate. În cazul compușilor cu aceeași polaritate (tetraclorură de carbon, percloretilenă, hexaclorbutadienă) solubilitatea apei scade cu creșterea lungimii catenei hidrocarburii clorurate.
Pe baza datelor experimentale se propune o formulă empirică pentru determinarea solubilității apei în hidrocarburile clorurate în funcție de temperatură.

Simonov, V. D., Poguleai, V. E. și Samsutdinov, T. M., J. Fiz. Him., **44**, nr. 12, dec. 1970, p. 3 087—3 089.

Secțiunile politermei de solubilitate în sistemul KNO_3—KCl—$Ca(NO_3)_2$—H_2O. Studiul sistemului KNO_3—KCl—$Ca(NO_3)_2$—H_2O într-un larg interval de temperaturi prezintă interes atît pentru procesul tehnologic de obținere a azotatului de potasiu prin reacția de conversie a azotatului de calciu cu clorură de potasiu, cît și pentru găsirea unor soluții practice pentru producerea azotatului de potasiu tehnic, prin procedeul bazat pe schimb ionic. Au fost studiate următoarele patru secțiuni din sistemul de mai sus: [10% KCl + +90% $Ca(NO_3)_2$]-KNO_3—H_2O; [25% KCl+75% $Ca(NO_3)_2$] — KNO_3—H_2O; [50% KCl + 50% $Ca(NO_3)_2$-KNO_3—H_2O; [20% KNO_3 + 80% H_2O] — HCl—$Ca(NO_3)_2$. S-au stabilit domeniile de cristalizare a principalelor faze saline în sistemul reciproc K, Ca || Cl, NO_3 + H_2O.

Opredelenkova, L. V. și Bergman, A. G., Ucr. Him. J., 37, nr. 1, ian. 1971, p. 12—15.

Spectre RMN și asocierea orto și para-bisfenolilor care conțin sulf. S-au studiat spectrele de rezonanță magnetică nucleară, precum și fenomenele de asociere la o serie de orto- și para-bisfenoli avînd punți cu grupări tio și sulfinilice.
S-a constatat că para- și orto-bisfenolii substituiți cu grupare *terț* — butilică sau avînd un alt substituent în poziția para voluminos nu prezintă autoasociere, fapt legat atît de condiții extreme, cît și de formarea de legături de hidrogen intramoleculare între grupările hidroxil și cele ale punții.
Spre deosebire de aceasta, orto- bisfenolii cu substituenți metil în poziție orto- formează în cloroform dimeri, pentru care au fost măsurate constantele de echilibru.

Gurvici, I. A., Grinberg, A. E., Sandul, G. V., Kuț, V. S. și Pohodenko, V. D., J. Obs., Him., **40**, nr. 12, dec. 1970, p. 2 691—2 695.

Cinetica descompunerii termice a sărurilor de amoniu ale acizilor tereftalic și izoftalic. Descompunerea termică, într-un curent de gaz inert, conform ecuației:

$$p\text{-}C_6H_4(COONH_4)_2 \rightarrow p\text{-}C_6H_4(COOH)_2 + 2\,NH_3$$

este un exemplu de descompunere a unei substanțe solide într-un produs solid și unul gazos și reprezintă o metodă convenabilă de preparare a acidului tereftalic.
Autorii au studiat descompunerea tereftalatului de diamoniu, tereftalatului de monoamoniu și izoftalatului de diamoniu, în curent de gaz inert, în pat fluidizat, la presiunea atmosferică și în domeniul de temperatură 100—200°C. Descompunerea termică a sărurilor de amoniu ale acizilor tereftalic și izoftalic urmează o ecuație cinetică de tipul $(1—x)^{1/2} = (1—k't)$, corespunzătoare reacțiilor care au loc în stratul reacției la interfața unui model de cristal bidimensional. Modelul cinetic ține seamă de influența mărimii și a formei cristalului asupra desfășurării descompunerii.

Hájek, M., Málek, J. și Bažant, V., Collection Czechoslov. Chem. Commun., **36**, nr. 1, ian. 1971, p. 84—91.

Efectul variației concentrațiilor și a gradientului de temperatură din interiorul și din exteriorul granulelor de catalizator asupra vitezei reacțiilor chimice. Se propun o serie de expresii matematice care pot fi utilizate pentru evaluarea influenței pe care o exercită variația concentrațiilor soluțiilor și a condițiilor transferului de căldură asupra vitezei reacțiilor chimice de ordinul zero și de ordinul unu, desfășurate în granulele unor catalizatori poroși. Se prezintă un exemplu de calcul pentru ilustrarea teoriei propuse.

Hlubucek, V., Chuchvalec, P. și Horak, J., Chem. Prům., **21**, **(46)**, nr. 1, ian. 1971, p. 5—8.

Privire de ansamblu asupra literaturii recente referitoare la catalizatorii de tip Ziegler. Articolul se bazează în cea mai mare parte pe lucrările prezentate la Simpozionul CIC/ACS asupra cineticii și mecanismului polimerizării stereoregulate, ținut la Toronto, în mai 1971. El urmărește două obiective: să descrie un model unificat care să explice reacțiile de propagare izotactică și sindiotactică, precum și propagarea izotactică stereoselectivă și să arate cele mai recente cercetări cu privire la morfologia lanțurilor de polimeri formați cu catalizatori Ziegler, a particulelor de polimeri și a particulelor de catalizatori.

Boor, Jr., J. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **9**, nr. 4, dec. 1970, p. 437—456.

Reactivarea prin prelucrare mecanică a unui catalizator de hidrogenare devenit inutilizabil. Se descrie reactivarea prin prelucrare mecanică a unui catalizator de hidrogenare tip 8197 (catalizator M), de compoziție 16% MoO_3, 4,5% NiO și 79,5% Al_2O_3, folosit la hidrogenarea fracțiunilor grele. Regenerarea uzuală se face cu un amestec aer-vapori de apă la 480°C, urmată de măcinare și pastilare. În lucrare, catalizatorul se macină într-o moară KSM-2 V/630 (VEB KEFAMA). Măcinarea duce la o micșorare a suprafeței specifice a catalizatorului neuzat (de la 165 la circa 105 m^2/g, la 30 min), în timp ce pentru catalizatorii uzați, suprafața crește sensibil. S-a constatat o modificare apreciabilă a izotermelor de adsorbție și desorbție, a curbelor de distribuție a razelor microporilor, precum și a altor caracteristici.
Aciditatea catalizatorilor (determinată cu butilamină) crește în cazul prelucrării catalizatorilor uzați, fapt atribuit unei heterolize tribomecanice a legăturilor Al—O—Al.
Examinarea roentgenografică pune în evidență modificări de textură. Probele de catalizator măcinate prezintă o remarcabilă recuperare a activității catalitice.

Pandert, R., Schuster, G., Beyer, S., Heinicke, G. și Steinike, U., Chem. Tech. (Berlin), **22**, nr. 12, dec. 1970, p. 739—743.

Un studiu asupra oxidării catalitice parțiale a hidrocarburilor. V. Influența adăugării fosforului la catalizatorul de vanadiu asupra oxidării butenei, butadienei și furanului. Mecanismul oxidării catalitice parțiale a butenei, butadienei, crotonaldehidei, furanului etc. cu un catalizator V_2O_5, $V_2O_5-P_2O_5$ și $V_2O_5-MoO_3$ a fost investigat, arătîndu-se că reacția cea mai favorabilă de oxidare a butenei la anhidridă maleică (A.M.) trece prin următoarele etape succesive:

$$C_4H_8 \rightarrow C_4H_8\,ads \rightarrow C_4H_6\,ads \rightarrow C_4H_4O\,ads \rightarrow A.M.$$

Selectivitatea formării anhidridei maleice este considerabil mărită prin adăugarea de fosfor la catalizatorul V_2O_5, fapt atribuit creșterii selectivității în etapa $C_4H_8 \rightarrow C_4H_4O$ și nu în etapa $C_4H_4O \rightarrow AM$.
În lucrare a fost urmărită elucidarea influenței adăugării fosforului la V_2O_5 asupra selectivității și mecanismului oxidării butenei. S-a lucrat cu *cis*-2-butenă, butadienă și furan, oxidate catalitic parțial cu V_2O_5 și $V_2O_5-P_2O_5$ (raport atomic 1 : 1,6), la diferite timpuri de contact, la 350°C și concentrații de 0,6—1,6% în aer. S-a constatat că o creștere a conținutului de fosfor descrește activitatea de oxidare. Astfel, la un raport P/V = 1,6, selectivitatea pentru etapa $C_4H_8 \rightarrow C_4H_6$ crește de la 46 la 88% mol, iar pentru etapa $C_4H_6 \rightarrow C_4H_4O$, de la 72 la 93% mol, în timp ce selectivitatea pentru etapa $C_4H_4O \rightarrow$ A.M. scade de la 60 la 50% mol.
Catalizatorii V_2O_5 și $V_2O_5-P_2O_5$ manifestă o activitate de oxidare similară și față de butenă, butadienă și furan. Cantitatea de produși intermediari este mai influențată de activitatea catalizatorului decît de diferența în reactivitate între produsul inițial și cel intermediar peste catalizator.

Ai, M., Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 3 490—3 495.

Influența naturii metalului de tranziție asupra eficienței sistemului catalitic la dimerizarea monoolefinelor. Sînt studiate sistemele catalitice pe bază de clorură de di-izobutil-aluminiu (80% în heptan) și sescviclorură de etilaluminiu (37% în ciclohexan), respectiv di-*terț*-butil — benzoat de nichel, cobalt, fier, mangan și crom, acetilacetonat de vanadiu. Reacția de dimerizare a etilenei și propenei urmărită cinetic este efectuată în prezență de trifenilfosfină. În paralel este studiată izomerizarea ciclohexenei.
S-a constatat că activitatea catalitică scade pentru ambele reacții în ordinea Ni-Co-Fe. Fosfinele terțiare ridică activitatea catalitică; randamentul în dimer (pentru Ni) se triplează aproximativ, compoziția rămînînd aceeași. La dimerizarea etilenei, cu Ni și Co se formează 45—55% trans-2-butenă, iar cu Fe, 64% 1-butenă. La dimerizarea propenei, produsul principal (45—50%) este 2-metil-2-pentena, respectiv 4-metil-2-pentenă.

Feldblium, V. S., Lesceva, A. I. și Petruşanskia, N. V. J. Org. Him., **6**, nr. 12, dec. 1970, p. 2 408—2 411.

Utilizarea zeoliților drept catalitzatori în procesul de oxidare incompletă a gazului metan în strafluidizat. Una din problemele fundamentale în realizarea procesului de oxidare incompletă a gazului metan pînă la formi aldehidă constă în alegerea unor catalizatori cît mai activi și cît mai selectivi pentru acest proces. S-a stabilit experimenta că silicații de aluminiu de tipul zeoliților se pot utiliza cu succes drept catalizatori. Cele mai bune rezultate se obțin cu zeoliți de tipul Y, cu formula generală $Me_{2/n}O.Al_2O_3.mSiO_2.KH_2O$, în care: n = valența cationului; m = raportul molar SiO_2: Al_2O_3 (pentru zeoliții Y cuprins în domeniul 3,1—5,0); K = numărul molilor de apă. Utilizarea zeoliților Y permite reducerea temperaturii de lucru de la 650—700°C la 550—570°C, asigurînd în același timp obținerea unor randamente mai ridicate în CH_2O. În urma înlocuirii cationului Na din zeoliții Y prin cationul Mg, activitatea catalizatorilor crește.

Muhlenov, I. P., Vilenski, A. R. și Averbuh, A. I., Izv. Vissih Ucebn. Zavadeni, Him. i Him. Tehn., **13**, nr. 11, 1 970, p. 1 636—1 640.

Influența condițiilor de retopire asupra caracteristicilor catalizatorilor de fier pentru sinteza amoniacului. Caracteristicile catalizatorilor de fier utilizați pentru sinteza amoniacului sînt determinate în primul rînd de compoziția chimică, de condițiile de formare a catalizatorilor și de procesul de topire. S-au studiat condițiile de retopire a catalizatorilor și s-a stabilit că ridicarea temperaturii de retopire (pînă la temperaturi de circa 3 000°C) duce la obținerea unor catalizatori cu structură microgranulară, avînd o distribuție ameliorată a promotorilor de reacție în rețeaua de magnetit și o activitate catalitică mare. Utilizarea acestor catalizatori duce la creșterea randamentului de sinteză a amoniacului.

Marahoveț, L. N., Cistozvonov, D. B., Sobdevski, V. S. Kirilov, I. P., Litkin, V. P., Boevskaia, E. K. și Kozlov, L. J., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, **13**, nr. 12, 1970, p. 1 773—1 775

INGINERIE CHIMICĂ

Fenomene de bule și picături. Articolul are scopul să dea o privire de ansamblu asupra celor mai reprezentative dintre contribuțiile literaturii începînd din a doua jumătate a anului 1968 pînă la prima jumătate a anului 1970 cu privire la fenomenele legate de formarea de bule și picături. El cuprinde drept capitole: transferul de masă, transferul de căldură, transferul de masă și căldură, transferul de masă cu reacții chimice, hidrodinamică, formarea, creșterea și ruperea, coalescența și sfărîmarea, suprafața interfacială și retenția, agenți tensioactivi, aerosoli, spume, emulsii etc.
Acest articol monografic este însoțit de 503 de referiri bibliografice.

Tavlarides, L. L., Coulaloglu, C. A., Zeitlin, M. A., Klînzing, G. E. și Gal-Or, B., Ind. Eng. Chem., **62**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 6—27.

Absorbția adiabatică. Absorbția sau spălarea este unul din procesele fundamentale din ingineria chimică, pentru care au fost propuse diferite procedee de calcul, respectiv modele. Exact, procesele pot fi descrise într-o coloană de absorbție neizotermă printr-un sistem de relații diferențiale neliniare. Întrucît însă rezolvarea matematică a unui sistem puternic neliniar este anevoioasă, a fost necesară o verificare experimentală a procedeului de calculare.
S-a lucrat cu o coloană cu 11 talere perforate, cu 150 mm diametru. Lichidul de spălare a fost apa, gazul purtător, aerul, iar agenții adsorbanți amoniacul, metanolul și acidul clorhidric gazos. S-a verificat, pentru fiecare taler, temperaturile și concentrațiile de gaz și lichid. S-a constatat că la o adsorbție neizotermă apar abateri de la o reprezentare modelară simplă. Gazul poate influența destul de puternic profilul temperaturii din coloană și, deci, profilul echilibrului.

Stichlmair, J. și Mersmann, A., Chem. Ing. Tech., **43**, nr. 1—2, an. 1971. p, 17—23.

O privire de ansamblu asupra dispozitivelor de măcinare. Dispozitivele de măcinare se pot împărți în trei grupe: mori cu turații mici, medii și mari, adecvate, respectiv, pentru materiale dure, medii și moi. Un tip reprezentativ din prima categorie sînt morile cu bile, cu variantele lor, cum ar fi morile cu bile vibratorii sau morile cu bile planetare. Din a doua categorie fac parte, de exemplu, morile cu role, după cum morile cu ciocane fac parte din categoria morilor cu turații mari.
În articol sînt prezentate diferite varietăți de mori din aceste categorii, indicîndu-se, în afara descrierii lor, și cele mai importante utilizări și insistîndu-se asupra unor tipuri noi de mori, cum sînt cele cu forță hidraulică.

* * *, Chem. Process Eng., **52**, nr. 1, ian. 1971, p. 39—42, 49.

Transportul de materie între solid și lichid într-un agitator cu mers lent. În continuarea unor lucrări anterioare a fost studiat transportul de materie între solide solubile și lichide care se produce în cazul special al unui agitator cu mers lent într-un domeniu, mergînd de la regiunea subcritică, care cuprinde stările de imobilitate a încărcăturii în fundul recipientului, pînă la punctul critic, în care întreaga suprafață a solidului intervine la transportul de materie. La măsurători au fost variate: viteza de rotație, aranjamentul agitatorului în vas și cantitatea de material agitat.
S-a constatat că în domeniul de rotații subcritic, transportul de materie depinde de parametrii sistemului material, dimensiunile aparatului, gradul de umplere, tipul și așezarea agitatorului în recipient, pe lîngă alți parametri de însemnătate în regiunea supracritică.

Weinspach, P. M., Chem. Ing. Tech., **43**, nr. 1—2, ian. 1971, p. 42—46.

Determinarea condițiilor de așezare optime la arborii agitatoarelor. La arborii agitatoarelor este foarte important raportul dintre lungimea arborelui care depă-

şeşte şi distanţa pînă la palier, pentru ca devierea arborelui sub acţiunea unei forţe exterioare, perpendiculare faţă de axă, să fie cît mai mică.
În articol sînt prezentate şi discutate o serie de diagrame cu care se pot determina condiţiile de montare optime ale arborilor agitatoarelor cu ajutorul unor date de construcţie. În continuare sînt arătate influenţa tipului de lagăr, a rigidităţii arborelui şi a jocului palierului asupra devierii arborelui.
Melzer, B., Chem. Ing. Tech., **43**, nr. 1–2, ian. 1971, p. 33–36.

Separare prin cromatografia continuă. Pentru unele separări dificile de substanţe se poate aplica cromatografia pe coloană aranjînd ca faza solidă să se mişte contrar curgerii lichidului, componenţii din amestec mişcîndu-se preferenţial fiecare cu sau contra mişcării umpluturii coloanei, în funcţie de coeficienţii lor de distribuţie.
Pe acest principiu a fost dezvoltat un cromatograf continuu şi pentru sisteme de faze lichid-solid, în vederea separării unor compuşi nevolatili, şi anume s-a realizat o separare a unui amestec de D-glucoză şi amidon-solubil în componenţii puri, cu un randament de curgere în coloană de 100 mg/h·cm² şi chiar mai mare.
Rezultatele obţinute la fracţionarea amestecului pe aceeaşi umplutură cromatografică, dar în modul analitic uzual, au ajutat la prezicerea condiţiilor de lucru necesare pentru separare.
Barker, P. E., Barker, S. A., Hatt, B. W. şi Somers, P. J., Chem. Process Eng., **52**, nr. 1, ian. 1971, p. 64–66.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studiul reacţiei dintre sulfatul de aluminiu şi hidroxizii de potasiu şi de aluminiu. S-a cercetat reacţia dintre hidroxizii de potasiu şi de aluminiu cu soluţia apoasă de sulfat de aluminiu, în intervalul de temperaturi 170–250°C. S-a stabilit că adăugarea de KOH şi $Al(OH)_3$ în soluţia de sulfat de aluminiu accelerează brusc precipitarea oxidului de aluminiu, acesta trecînd în stare solidă sub formă de săruri bazice de aluminiu. În cazul adaosurilor de KOH se formează două săruri bazice – $K_2[Al_6(SO_4)_4(OH)_{12}]$ şi $K_2[Al_6(SO_4)_5(OH)_{10}] \cdot 4H_2O$, iar în cazul adaosurilor de $Al(OH)_3$ – alunitul hidrogenat, cu formula $H_2[Al_6(SO_4)_4(OH)_{12}]$. Studiul reacţiilor de precipitare a sărurilor bazice de aluminiu prezintă interes pentru tehnologia valorificării minereurilor aluminoase silicioase prin procedeul de atac cu H_2SO_4.
Zapolski, A. K., Sajin, V. S. şi Zaharova, N. N., Ucr. Him. J., **37**, nr. 1, ian. 1971, p. 30–34.

Influenţa impurităţilor asupra proprietăţilor fizice ale silicagelului la tratament termic. Proprietăţile fizice ale silicagelului, cum ar fi suprafaţa specifică şi capacitatea de adsorbţie a apei, pot fi modificate prin încălzire la temperaturi ridicate, modificări care par datorite în parte impurităţilor din silicagel.
În lucrare au fost studiate influenţele unor săruri asupra modificărilor proprietăţilor fizice ale silicagelului în domeniul de temperatură 200–1200°C, timp de 24 de ore. Urmărindu-se comportarea polimorfă cu ajutorul difracţiei de raze X, măsurătorile cu analiza termodiferenţială şi analiza termogravimetrică, modificările suprafeţei specifice, prcum şi cele ale capacităţii de adsorbţie a apei în silicagel s-a constatat că impurităţi cationice, ca: Na^+, K^+, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} şi Sb^{3+} influenţează puternic proprietăţile fizice menţionate, pe cînd în cazul cationilor Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+} şi Co^{2+} aceste influenţe sînt slabe.
Muroya, M. şi Kondo, S., Bul. Chem. Soc. Japan, **43**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 3 453–3 456.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Caracteristicile structurale şi mecanice ale nămolurilor roşii. S-au cercetat caracteristicile structurale şi mecanice ale nămolurilor roşii rezultate în procesul de obţinere a aluminei prin procedeul de sinterizare cu calcar şi sodă. S-a stabilit că proprietăţile nămolurilor depind în mare măsură de concentraţia soluţiilor de aluminat, rezultate din extracţia sinterelor, precum şi de compoziţia chimică a nămolurilor. Cu scăderea concentraţiei soluţiei de aluminat incluse în nămol, forţele de atracţie dintre particulele nămolului cresc, avînd loc o compactizare a structurii acestuia. În general, nămolurile obţinute prin procedeul bazat pe sintetizare prezintă o tendinţă de compactizare mai mare decît cele obţinute din procedeul Bayer. Se recomandă ca în proiectarea instalaţiilor de producere a aluminei prin sinterizare să se ia în consideraţie caracteristicile fizico-chimice ale nămolurilor, în special la fazele de decantare şi spălare.
Novojenov, V. M. şi Kuzneţov, S. I., Ţvetn. Metalli, **43**, nr. 12, dec. 1970, p. 22–24.

Formarea sulfatului de sodiu drept componentă a sinterelor bauxitice. S-a cercetat compoziţia fazică a sinterelor industriale, obţinute în procesul de extragere a aluminei din bauxite sărace, prin procedeul de sinterizare cu calcar şi sodă. Cercetările microscopice, roentgenografice, spectrale şi termogravimetrice au arătat că sinterele conţin următorii compuşi mineralogici: circa 55% $Na_2O \cdot (Al, Fe)_2O_3$; circa 25% β-2 $CaO \cdot SiO_2$ şi circa 10% Na_2SO_4 sub formă de tenardit şi de tenardit modificat datorită prezenţei sodei ($Na_2SO_4 + Na_2CO_3$ topite). Este probabilă şi formarea compusului $Na_2O \cdot TiO_2$. În decursul procesului tehnologic, în urma recirculărilor în ciclu închis, are loc o acumulare a tenarditului, fenomen care duce la înmuierea sinterului şi formarea de lipituri. Acumularea tenarditului în şarjele sinterizate scade temperatura de înmuiere a sinterului de la valorile ei normale (1 250–1 320°C) pînă 1 170–1 200°C.
Riesenkampf, W., Zabinski, W., şi Krol, J., Rudy Metale Niezelazne, **15**, nr. 11, noiemb. 1970, p. 613–618.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Cinetica formării granulelor în decursul etapei de tranziţie, dinaintea instaurării regimului staţionar, în aparatele de granulare a îngrăşămintelor complexe. Înainte de a se atinge regimul staţionar de granulare în strat fluidizat, caracterizat prin constanţa parametrilor procesului (temperatura stratului, consumul soluţiilor substanţelor granulate, greutatea specifică a stratului ş.a.), în decursul unei perioade de funcţionare a aparatului se stabileşte un regim de tranziţie, în timpul căruia parametrii de funcţionare variază în funcţie de timp. S-a studiat cinetica procesului de formare a granulelor de îngrăşăminte complexe în timpul regimului de tranziţie şi s-au dedus ecuaţiile care exprimă variaţia diametrului mediu al granulelor în funcţie de alţi parametri funcţionali. Datele teoretice au fost confirmate experimental.
Kiselnikov, V. N., Demşin, V. I., Kruglov, V. A., Ovcinnikov, L. N. şi Sirokov, S. G. Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii Him. i. Him. Tehn., **13**, nr. 12, 1970, p. 1 815–1 818.

Reducerea fosfatului tricalcic în şarjele de diferite compoziţii cu un amestec de gaz metan şi alte gaze. În prezent, prezintă interes teoretic şi practic studiul procesului de reducere a $Ca_3(PO_4)_2$ în prezenţă de SiO_2 pînă la fosfor elementar, cu diverşi reducători gazoşi: hidrogen, oxid de carbon şi metan. S-a stabilit experimental că reducerea şarjei compuse din $Ca_3(PO_4)_2 + SiO_2$ cu gaz metan diluat cu hidrogen şi oxid de carbon (pînă la un conţinut de 50%), la temperatura de 1500°C, decurge mai rapid decît reducerea cu metan pur.
Reducerea fosfatului tricalcic cu metan pur este accelerată de următoarele adaosuri (în ordinea activităţii descrescătoare): silice, caolinit, alumină. Din punct de vedere practic, prezintă un deosebit interes procesul de reducere a $Ca_3(PO_4)_2$ în prezenţa adaosului de caolinit (material accesibil şi ieftin), cu amestecuri de $CH_4 + H_2$, care se pot obţine cu uşurinţă din gaz metan.
Kuşnir, S. V., Klimovici, A. I. şi Dubrovski, V. P. – Izv. Vissih. Ucebn. Zavadenii Him. i Him. Tehn., **13**, nr. 12, 1970, p. 1 768–1 772.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Alegerea temperaturii optime de lucru în celulele pentru electroliza clorurii de magneziu. Funcţionarea celulelor industriale de electroliză pentru obţinerea magneziului metalic, în cazul utilizării unui electrolit pe bază de $MgCl_2$ – NaCl – KCl, are loc în condiţii optime la o temperatură a electrolitului topit de 700–720°C. Creşterea temperaturii peste 720°C duce la scăderea bruscă a randamentelor de curent şi a consumului specific de energie electrică, la creşterea cantităţii formate de nămol şi scăderea calităţii magneziului catodic.
Zuev, N. M., Vukolov, V. V. şi Ivanov, A. B., Ţvetn Metalli, **43**, nr. 12, dec. 1970, p. 33–35.

Influenţa unor factori asupra gradului de reducere a nichelului. S-a studiat procesul de reducere a unor minereuri sărace de nichel avînd următoarea compoziţie chimică: 0,86% Ni; 8,6% Fe; 3,7% Al_2O_3; 3,0% CaO; 17,3% MgO; 53,8% SiO_2. După o prăjire prealabilă la temperatura de 800°C, minereurile s-au redus cu un adaos de circa 20% cocs, în atmosferă de azot, la temperatura de 900°C. S-a stabilit că minereurile de tipul celui cercetat fac parte din categoria de minereuri care se reduc greu (randament optim de reducere de circa 76,0%). Reducerea este facilitată de scăderea granulaţiei minereului. Mărirea excesului de reducător nu exercită o influenţă favorabilă asupra procesului. Rezultatele optime s-au obţinut efectuînd reducerea în prezenţa unor adaosuri pînă la 5% NaCl.

Grabowski, W., Rudy Metale Niezelazne, **15**, nr. 11, noiemb., 1970, p. 583–585.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Rafinarea oxidantă a telurului. S-a realizat o rafinare avansată a telurului metalic prin topire oxidantă cu fondanţi. Efectuînd topirea în creuzete de material inert, la temperaturi de 750–800°C, cu un adaos de 5% azotat de amoniu şi 5% pentoxid de fosfor, se realizează reducerea conţinutului de impurităţi metalice de la ordinul de mărime $1 \cdot 10^{-3}$% pînă la $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-6}$%. Prin procedeul propus nu se pot îndepărta aurul, argintul şi seleniul.

Greiver, T. N., Belenski, A. M. ş.a., Ţvetn. Metalli, **43**, nr. 12, dec. 1970, p. 36–39.

Evaluări cantitative asupra eficienţei unor reacţii complexe de oxidare. Se prezintă o metodă care permite aflarea echivalenţilor redox consumaţi din cunoaşterea reactanţilor şi produşilor de reacţie. Se consideră că toţi compuşii cu carbon, hidrogen şi oxigen pot fi cuprinşi într-o scală de stare de oxidare, în care metanul are valoarea zero şi bioxidul de carbon valoarea 100. Din diferenţele dintre valorile stărilor de oxidare se calculează numărul de echivalenţi de oxidare, respectiv reducere, necesari trecerii unui compus în alt compus. Metoda permite o evaluare cantitativă a oricărei reacţii de oxidare. Se poate face o balanţă redox în jurul oricărui sistem.
Sînt date exemple practice de aplicare a metodei.

Hobbs, C. C., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **9**, nr. 4, dec. 1970, p. 497–503.

CHIMIE ORGANICĂ

Despre direcţiile transformării α-metilstirenului în condiţiile reacţiei Prins. Reacţia α-metilstirenului cu formaldehida în prezenţa cationitului KY-2 poate fi condusă atît în direcţia formării în principal a 4-metil-4-fenildioxanului, cît şi a 3-fenilbutandiolului-(1,3). Deplasarea echilibrului în sensul formării dioxanului se poate face prin creşterea concentraţiei formaldehidei în masa de reacţie. Sînt indicate dependenţele compoziţiei produsului de condensare a α-metilstirenului cu formaldehida în prezenţa cationitului KY-2 de raportul molar olefină: aldehidă, rezultatele condensării la formarea 3-fenilbutandiolului-(1,3), a 4-metil-fenildioxanului-(1,3) şi a 4-fenil-5,6-dihidro-(2 H)-piranului (compoziţia stratului organic, % de α-metilstiren transformat), precum şi schema reacţiilor care au loc.

Isaguliant, V. I., Rahmankulov, D. L. şi Safarov, M. G., J. Prikl. Him., **43**, nr. 12, dec. 1970, p. 2 703–2 708.

Studiul reactivităţii 4-vinil-ciclohexenei-(1) în reacţia cu fenolul. A fost urmărită stabilirea structurii compusului format în reacţia fenolului cu 4-vinil-ciclohexana-(1), pentru a determina care din dublele legături, din catena laterală sau din nucleu, a reacţionat. Reacţia s-a efectuat la 125–130°C, în prezenţă de cationit KY-2.
Structura compusului obţinut s-a determinat prin metoda spectrelor de rezonanţă magnetică nucleară şi prin spectroscopie în infraroşu.
Produsul obţinut s-a dovedit a fi 1-(4-hidroxifenilen)-1-(3-ciclohexenil-1)-etan, reacţia avînd loc la dubla legătură a catenei laterale.
Rezultatele obţinute concordă cu teoriile acceptate în prezent privind mecanismul prin intermediul ionului de carboniu al alchilării fenolului cu olefine pe schimbători de ioni.

Isaguliant, V. I. şi Melikian, V. R., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him., **195**, nr. 5, dec. 1970, p. 1 104–1 106.

Obţinerea alchilpiridinelor. III. O nouă metodă de obţinere a alchiltioetilpiridinelor. Se aplică metoda generării reactanţilor în timpul reacţiei la obţinerea alchiltioetilpiridinelor. Prin descompunerea sărurilor de S-alchiltiuroniu în mediu apos-alcalin, în prezenţa vinilpiridinei, se obţin într-o singură treaptă alchiltioetilpiridine. Randamentele în tioeteri sînt înalte şi se evită separarea şi purificarea mercaptanilor folosiţi ca reactanţi în alte tipuri de sinteze. Reacţia se poate efectua şi fără izolarea sării de izotiuroniu. Reacţia se efectuează la fierberea amestecului constînd din fază apoasă (soluţia sării de S-alchiltiuroniu şi alcalii) şi o fază organică (vinilpiridină şi tioeterul rezultat). Se descrie obţinerea, cu peste 80% randament, a 2-β-(etiltio)etilpiridinei şi 2-β-(izobutiltio)etilpiridinei din bromurile de alchil şi tiouree (fără izolarea sării de S-alchiltiuroniu) în metanol, urmată de încălzirea cu vinilpiridină şi alcalii.
2-β-(Metiltio)etilpiridina se obţine cu randament de 64,3% din sulfat de metil, tiouree şi vinilpiridină.

Ilicev, I. E., Terentiev, A. P., Ruhadje, E. G. şi Ilicev, I. E., J. Obsc. Him., **40**, nr. 12, dec. 1970, p. 2 717–2 719.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Acid tereftalic din *p*-xilen. A fost studiată autooxidarea *p*-xilenului la acid tereftalic folosind diferiţi promotori şi acetat de cobalt drept catalizator. Reacţia a fost efectuată la temperatura de 100–150°C şi presiunea de 50–150 psig.
La promotorii studiaţi s-a constatat că dintre acizii carboxilici, acidul 2-metilbutiric măreşte autooxidarea *p*-xilenului; dintre alcoolii secundari, cel mai adecvat este 2-butanolul, iar dintre cei terţiari, cei care au două grupe alchil mai lungi decît etil; dintre epoxizi, prezintă eficacitate 2,3-epoxibutanul.
Eficacitatea promotorilor studiaţi se atribuie naturii produşilor rezultaţi prin oxidarea datorită ionilor cobaltici.

Patton, J. W. şi Seppi, N. F., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **9**, nr. 4, dec. 1970, p. 521–524.

Oxidarea catalitică în fază lichidă a pseudocumenului (1,2,4-trimetilbenzen). O metodă de perspectivă pentru obţinerea acizilor mono- şi policarboxilici ai benzenului este oxidarea în fază lichidă, într-o singură treaptă a hidrocarburilor alchilaromatice cu oxigen atmosferic, în prezenţa sărurilor metalelor de valenţă variabilă şi a sărurilor cu brom în soluţie de acid acetic.
Sînt date rezultatele cercetării reacţiei de oxidare a pseudocumenului cu oxigen molecular la presiune atmosferică în prezenţa catalizatorului de Co–Mn–Br în soluţie de acid acetic. Produs final de reacţie este acidul trimelitic.
Se dau curbele cinetice ale consumului pseudocumenului, ale acumulării aldehidelor şi acizilor dimetilbenzoic, metilftalic, trimelitic; dependenţa vitezei de adsorbţie a oxigenului de raportul cobalt şi mangan la oxidarea pseudocumenului, acizilor 2,4-dimetilbenzoic şi metilftalic. Se pune în evidenţă o succesiune clară a oxidării grupelor metil a pseudocumenului în condiţiile date.
Prezenţa simultană a cobaltului şi manganului în sistemul catalitic utilizat influenţează viteza şi compoziţia produşilor de oxidare în cadrul fiecărei trepte a reacţiei.
Acidul trimelitic se poate obţine într-o singură treaptă (conţinutul catalizatorului în mangan 1–10% mol, temperatura 105°C) cu randament de 60–65% mol. Creşterea temperaturii şi a presiunii duce la creşterea randamentului pînă la 90–92% mol.

Obuhova, T. A., Kamneva, A. I., Bondarenko, A. V., Kozlova, O. S. şi Farberov, M. I., J. Prikl. Him, **43**, nr. 12, dec. 1970, p. 2 692–2 697.

Deshidratarea uleiului de ricin cu ajutorul anhidridei acidului trimelitic. Uleiul de ricin deshidratat prezintă proprietăţi net superioare celui nedeshidratat. Ca atare, transformarea uleiului de ricin natural într-un ulei de ricin deshidratat a devenit obiectul unei atenţii sporite. În lucrare a fost studiată deshidratarea uleiului de ricin la 270°C cu ajutorul anhidridei acidului trimelitic la diferite concentraţii. Din urmărirea probelor luate s-a constatat că esterificarea se produce la amestecarea reactanţilor la temperatura indicată; aciditatea amestecului scade şi apoi creşte în măsura desfăşurării reacţiei. O parte din anhidrida acidului trimelitic se leagă de ulei, altă parte poate fi îndepărtată, dar numai parţial, la o încălzire ulterioară sub vid. Totuşi restul

de anhidridă a acidului trimelitic nu influenţează caracteristicile uleiului de ricin deshidratat cînd este folosit pentru răşini alchidice modificate cu ulei.
Pentru stabilirea modului de acţiune a anhidridei acidului trimelitic la deshidratarea uleiului de ricin au fost efectuate spectre I.R. ale uleiului de ricin ca atare şi deshidratat. Pe baza datelor obţinute se propune un mecanism al reacţiei.
Ghanem, N. A. şi Abd El. Mohsen, F. F., Farbe Lack, **77**, nr. 2, febr. 1971, p. 117–125.

Obţinerea 3-metilpiridinei. Este comparată din punctul de vedere al randamentelor, tehnologiei şi economicităţii obţinerea 3-metilpiridinei din acroleină, respectiv acetaldehidă, formaldehidă şi amoniac.
Sinteza din acroleină şi amoniac în prezenţă de alumină cu 0,6% fluor decurge la 380–440°C, cu randamente de 36–44% în 3-metilpiridină şi 7–11% în piridină.
Se dau valorile principalilor parametri. Catalizatorul este regenerabil cu aer la 500°C. Este studiată şi reacţia cu acroleină nepurificată, obţinută direct din propenă, influenţa vaporilor de apă şi a oxigenului. Pentru sinteza din acetaldehidă, formaldehidă şi amoniac pe catalizator de silice-alumină fluorurate, la 360–440°C se dă, de asemenea, variaţia principalilor parametri. Randamentele în piridină ating 60%. În amestec sînt prezenţi toţi izomerii metilpiridinei.
Compararea metodelor indică drept economică numai metoda cu acroleină formată intermediar.
Uebel, H. J., Noll, K. K. şi Nühlstädt, M., Chem. Tech. (Berlin) 22, nr. **12**, dec. 1970, p. 745–748.

Rectificarea produşilor reacţiei propilenoxidului cu alcoolii etilic şi propilic. La reacţia propenoxidului cu alcool etilic şi alcool propilic, produşii de reacţie conţin monoeterii propen- şi dipropenglicolului. Separarea acestora din amestecul de reacţie s-a făcut prin rectificare în vid.
Monoeterii dipropenglicolului formează azeotropi minimali cu propenglicolul în timp ce cei ai propenglicolului nu formează azeotropi.
Azeotropii studiaţi sînt sensibili la modificarea presiunii, cu scăderea acesteia scăzînd conţinutul în propenglicol. În cazul eterului etilic al dipropenglicolului, la 760 mm Hg, conţinutul în propenglicol este de 62,15% gr., iar la 10 mm Hg, de 28,52% greutate.
Modificarea însemnată a compoziţiei azeotropilor cu modificarea presiunii permite separarea substanţelor pure cu ajutorul rectificării la două presiuni.
Temperaturile de fierbere foarte apropiate ale izomerilor monoeterilor dipropenglicolului nu permit separarea lor eficientă nici chiar utilizînd o coloană de rectificare cu eficacitate mare.
Garber, I. N., Komarov, L. F., Aleinikova, L. I. şi Fomina, L. S., J. Prikl. Him, **43**, nr. 12, dec. 1970, p. 2 658–2 665.

CHIMIE ANALITICĂ

Metoda oximatică rapidă pentru determinarea acetaldehidei. A fost elaborată o metodă nouă, volumetrică, pentru determinarea acetaldehidei, care se bazează pe o reacţie de oximare rapidă a acetaldehidei în mediu alcalin. Urmărirea procesului de titrare se face pe cale potenţiometrică. Au fost studiate stabilitatea sărurilor de hidroxilamoniu în mediu alcalin şi influenţa altor substanţe asupra determinării acetaldehidei. De asemenea, au fost urmărite reacţiile de oxido-reducere sau de adiţie şi condensare la care acetaldehida reacţionează cu diferiţi reactivi: sulfaţi, hidroxilamină, hidrazine aromatice, amine ş.a. Metodele cele mai aplicabile au fost cele de oximare indirectă.
Avantajele determinării acetaldehidei pe calea propusă constă în posibilitatea efectuării analizei şi în prezenţa unor substanţe străine (unor alcooli şi acizi carboxilici, ioni de clorură sau sulfat etc.), stabilitatea soluţiei de titrare, simplitatea modului de lucru şi exactitatea.
Vulterin, J., Collection Czechoslov. Chem. Commun., **36**, nr. 1, ian. 1971, p. 195–201.

Contribuţii privind determinarea formaldehidei şi a propionaldehidei în metanol. Se propune o nouă metodă spectrofotometrică pentru determinarea aldehidei formice şi a aldehidei propionice, prezente ca impurităţi în metanol, pe baza utilizării unei reacţii Schiff modificate. Pentru efectuarea determinării se foloseşte o soluţie de clorhidrat de *p*-rosanilină, decolorat cu HCl, şi o soluţie de diclorsulfitmercurat de sodiu, care formează complecşi coloraţi cu impurităţile din metanol. Acetona deranjează determinarea numai în cazul unor concentraţii de peste 1000 p.p.m. Sensibilitatea determinării spectrofotometrice este de 0,0495 p.p.m. aldehidă formică şi 0,00868 p.p.m. aldehidă propionică în metanol.
Stankova, O., Dokladalova, J. şi Konecna, A., Chem. Prům., **21** (**46**), nr. 1, ian. 1971, p. 25–27.

Determinarea cu ajutorul spectroscopiei în infraroşu a alchilbenzenului şi a alcoolilor alifatici graşi din fracţiunile nesulfonate ale substanţelor superficial active. Se descrie o nouă metodă, bazată pe utilizarea spectroscopiei în infraroşu, pentru determinarea dodecilbenzenului şi a alcoolilor graşi, rămaşi nereacţionaţi în fracţiile sulfonate din producţia substanţelor superficial active anionice. Dedecilbenzenul se determină în domeniul benzilor de compensaţie, situate în regiunea 3 000–3 100 cm^{-1} sau 700–760 cm^{-1}. Alcoolii graşi se identifică după distrugerea legăturilor de hidrogen, prin compensarea benzii din domeniul situat la 3640 cm^{-1}. Eroarea relativă a determinărilor este de $\pm(2-5)\%$ pentru dodecilbenzen şi de $\pm$ 3% pentru alcoolii graşi.
Peterka, V. şi Rakovnik, P. A., Chem. Prům., **21** (**46**), nr. 1, ian. 1971, p. 30–32.

Reacţia acidului boric cu complexonul alizarinei. Complexonul alizarinei [3-di(carboximetil)-1,2-dioxiantrachinona] formează complecşi coloraţi cu ionii unor elemente, putînd fi utilizat pentru determinarea colorimetrică a acestora. S-a stabilit că acidul boric formează cu complexonul alizarinei un complex care în mediu acid are o coloraţie galbenă, la valori ale $pH > 5$ devine roşu, iar la $pH > 10$ trece în roşu-violet. Maximum de extincţie apare la 450 nm. Condiţiile optime de formare a complexului sînt situate în domeniul $pH = 5{,}0-9{,}0$. Complexul format poate fi utilizat drept reactiv pentru identificarea colorimetrică a ytriului.
Goloborodko, U. F., Vîci, S. V. şi Romanciuc, N. S, Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehn., **13**, nr. 11, 1970, p. 1 569–1 572.

Metodă cinetică de determinare cantitativă a elementelor din clasa pămînturilor rare în amestecuri. Pentru determinarea cantitativă a elementelor pămînturilor rare în amestecuri s-a utilizat reacţia dintre complecşii coloraţi formaţi cu xilenol-orange (3,3-bis-di(carboximetil)-aminometil-*o*-crezol-sulfoftaleină) şi ionii pămînturilor rare cu trilon B. Sînt date schemele de reacţie şi ecuaţia modificării densităţii optice D.
Pentru etalonare s-au utilizat amestecuri de $PrCl_3$ şi $YbCl_3$ (raporturile molare variind între 10 : 1 şi 1 : 10).
Pe baza rezultatelor obţinute pentru diferite raporturi ale concentraţiilor iniţiale de Pr (III) şi Yb (III) s-au trasat curbele variaţiei -lg D în timp.
Sînt prezentate rezultatele determinărilor Yb (III) în diferite amestecuri sintetice de Yb (III) şi Pr (III) — demonstrîndu-se valabilitatea metodei date pentru amestecurile pentru care constantele vitezelor de reacţie diferă cel puţin de patru ori.
Iaţimirskii, K. B., Budarin, L. I. şi Haciatrian, A. G., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him., **195**, nr. 4, dec. 1970, p. 898–899.

Studiul unui compus fluorescent al niobiului cu morină şi apă oxigenată. A fost pusă la punct o nouă metodă pentru determinarea niobiului, bazată pe formarea unui complex fluorescent cu morina, în prezenţa apei oxigenate. Complexul se formează în condiţii optime la $pH=3$, la un raport [Nb]: [Morină] = 1 : 1. Adăugarea în soluţia analizată a unei cantităţi pînă la 50% (în volume) metanol şi 25% acetonă duce la creşterea intensităţii fluorescenţei. Sensibilitatea metodei propuse este de 0,02 micrograme în 5 ml soluţie.
Volkov, A. I. şi Ghetman, T. E., Ucr. Him. J., **37**, nr. 1, ian. 1971, p. 53–56.

DIVERSE

Cîteva probleme actuale ale cosmeticii preparative. Articolul discută probleme legate de dezodorizare: factorii care cauzează mirosurile neplăcute ale pielii, respectiv transpiraţia, substanţele active folosite ca inhibitori ai transpiraţiei, parfumuri, emulsii dezinfectante, apoi cosmetice pentru insolaţii şi brunizarea pielii etc. Totodată sînt indicate informaţii privind conservarea unor produse cosmetice.
Novak, G. A., Seifen – Öle – Fette – Wachse, Kosmetik. Chem. Tech. Ind., **97**, nr. 1, ian. 1971, p. 11–16.

RECENZII

* * * **Techniques et applications de l'ultravide** (Tehnici şi aplicaţii ale ultravidului), Coordonatori F. Juillet şi F. van Nieuwenhuyze. Monographies du Centre d'actualisation scientifique et technique de l'Institut National des sciences appliquées, nr. 5 — Masson et Cie, éditeurs, Paris (1969), 200 p., 120 fig.
Lucrarea prezintă un ciclu de conferinţe din cadrul sesiunilor de perfecţionare a Institutului Naţional de Ştiinţe Aplicate din Lyon, în domeniul vidului înalt.
La aceste lucrări au participat ingineri şi tehnicieni care utilizează operaţii cu vid înaintat, precum şi oameni de ştiinţă din toate disciplinele, avînd o experienţă în acest domeniu.
În conferinţa introductivă, după unele comentarii teoretice, L. A. Petermann a trecut în revistă elementele componente ale unui ansamblu de ultravid şi principalele aplicaţii în diverse discipline.
A. Cassuto şi D. Paulmier au analizat pompele şi trapele pentru vid înaintat, indicînd modul lor de funcţionare, avantajele şi dezavantajele pe care le prezintă, cît şi posibilităţile de lucru pe care le oferă.
A. Schram s-a ocupat cu mijloacele de măsurare a presiunilor totale şi parţiale, precum şi cu tipurile de aparate de măsură şi cu principiile lor de funcţionare.
Cele două lucrări următoare au abordat problema fizicii interacţiunilor gaz-solid; fizisorbţia (F. Ricca) şi chemisorbţia şi legăturile tari (D. A. Degras). Evident, fenomenele de sorbţie sînt analizate sumar în lumina studierii lor prin tehnici cu vid înaintat, punîndu-se accentul îndeosebi pe o clasă de probleme strîns legate de acesta.
Deoarece în studierea fenomenelor de ultravid, specialiştii sînt puşi în situaţia de a considera şi măsura o serie de mărimi fizice, nu numai cele legate de presiuni scăzute, E. Thomas a prezentat unele consideraţiuni generale cu privire la impunerea unui sistem raţional, internaţional de unităţi de măsură.
În sfîrşit, în ultima expunere, R. Bernard a propus cîteva soluţii noi în problemele de vid înaintat, destinate să simplifice şi să scurteze ciclul operaţiilor necesare.
Parcurgerea acestor materiale prezintă interes, datorită utilizării în măsură tot mai mare a tehnicilor de obţinere a vidului înalt, în cele mai variate domenii de cercetare fundamentală sau aplicată.

* * * **La catalyse au laboratoire et dans l'industrie.** (Cataliza în laborator şi industrie), Coordonator B. Claudel. Monographies du Centre d'actualisation scientifique et technique de l'Institut National des Sciences Appliquées, nr. 2 — Masson et Cie éditeurs, Paris (1967), 330 p., 90 fig.
Volumul reuneşte lucrările prezentate cu ocazia unei sesiuni de perfecţionare pentru inginerii din industrie şi tratează principalele probleme şi metode de cercetare legate de domeniul catalizei, aplicate în laborator sau în industrie.
Astăzi, cercetarea catalizei şi a catalizatorilor presupune cunoştinţe din numeroase alte discipline şi abordarea studiului prin metode cît se poate de variate.
Autorii lucrărilor reunite în acest volum, diverşi reprezentanţi cunoscuţi ai şcolii franceze de cataliză, prezintă atît probleme teoretice, legate de fenomenul de cataliză şi mecanismul său (Y. Trambouze — Cataliza omogenă; S. J. Teichner — Mecanisme fundamentale în cataliza eterogenă), cît şi probleme practice, legate de prepararea catalizatorilor şi metodele de testare a activităţii şi proprietăţilor lor. Partea aceasta, cu caracter practic, este mai dezvoltată şi prezintă rezultate ale aplicării tehnicilor moderne în studiul reacţiei catalitice şi al catalizatorilor. Cele trei părţi care urmează tratează:
— studiul reacţiei catalizate de catalizatori eterogeni;
— studiul maselor de contact;
— studiul reacţiilor superficiale.
Fiecare din aceste părţi, la rîndul său, cuprinde expuneri separate.
Astfel, L. de Mourgues abordează problema delicată a alegerii unei reacţii test care să permită studiul activităţii catalitice şi prezintă exemplul unui reactor dinamic diferenţial, indicînd schematic modul de lucru şi cel de exprimare a rezultatelor.
P. C. Gravelle — pe cazul oxidării oxidului de carbon în contact cu oxidul de nichel — arată ce informaţii poate furniza microcalorimetria în diferitele faze de studiu ale unei reacţii catalitice.
În problemele de constituţie şi de preparare a catalizatorilor se înscriu lucrările lui D. Barthomeuf şi B. Claudel. Prima se ocupă de catalizatori acizi şi discută prepararea lor, punerea în evidenţă a centrilor acizi, natura lor. Lucrarea lui Claudel, mai restrînsă, atacă probleme de textură, şi structură a oxizilor semiconductori, cît şi problema dopării, a influenţei impurităţilor etc.
Urmează apoi o serie de expuneri legate de metode aplicate la studiul catalizatorilor şi a reacţiilor de suprafaţă, de pildă: Aplicarea trasorilor în studiul catalizatorilor solizi (P. Buissière); Aplicarea spectrofotometriei în infraroşu la cataliză (M. V. Mathieu); Aplicarea rezonanţei magnetice nucleare la studiul catalizatorilor şi reacţiilor catalitice (J. Fraissard); Utilizarea rezonanţei paramagnetice electronice la cataliză (C. Naccache) etc.
După unele probleme de actualitate, incluse în partea a V-a a lucrării, ca, de exemplu: Cataliza enzimatică (L. Cronenberger); Lucrări recente în cataliza organică (R. Maurel), urmează partea finală dedicată unor lucrări practice, de demonstraţie a unor metode sau aparate, a modului lor de utilizare şi aplicare la cazuri concrete.
Atît modul de prezentare şi de tratare a materialului, cît şi subiectele abordate fac ca această lucrare să constituie un material informativ util şi deosebit de accesibil pentru chimiştii din laborator sau industrie preocupaţi de studiul catalizei şi catalizatorilor.

Symposium on electronic phenomena in chemisorption and catalysis on semiconductors (Simpozion asupra fenomenelor electronice în chemisorbţie şi cataliză pe semiconductoare); editori: K. Hauffe şi Th. Wolkenstein, editura Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1969, 261 p. 123 fig. 33 tabele.
În acest volum sînt reunite comunicările prezentate la simpozionul „Fenomene electronice în chemisorbţie şi cataliză pe semiconductoare", ţinut la Moscova în iulie 1968, în timpul celui de al 4-lea Congres internaţional de cataliză.
După cum arată Th. Wolkenstein în cuvîntul introductiv, simpozionul a prilejuit întîlnirea a peste 700 de participanţi din 24 de ţări.
Lucrarea abordează două aspecte ale catalizei pe semiconductoare. Prima parte se ocupă de mecanismul chemisorbţiei şi al procesului catalitic pe semiconductoare, iar cea de-a doua, de influenţa factorilor externi asupra proprietăţilor electronice, chemisorbtive şi catalitice ale semiconductorelor. La rîndul său, fiecare din aceste părţi este divizată în cîte trei secţiuni. Astfel, partea I cuprinde:
— teoria catalizei pe semiconductoare;
— mecanismul procesului chemisorbţiei;
— mecanismul procesului catalitic.
Primele două lucrări (secţiunea I) au un caracter teoretic .K. Hauffe şi R. Stechmesser (Germania) în lucrarea „Cu privire la teoria stratului limită a adsorbţiei şi catalizei pe catalizatori semiconductori" dezvoltă binecunoscuta teorie elaborată de Hauffe încă din 1952. În mod similar, Th. Wolkenstein (URSS) în lucrarea „Unele concepţii de bază ale teoriei electronice a chemisorbţiei şi catalizei pe semiconductoare" reia în considerare o serie de concepţii fundamentale din teoria chemisorbţiei şi catalizei pe semiconductoare.
Şi în secţiunea a II-a apar unele lucrări cu caracter teoretic (M. Tomášek şi J. Koutecký — R. S. Cehoslovacia — şi O. Peshev — Bulgaria) care se referă la natura legăturii de chemisorbţie şi, respectiv, formele de chemisorbţie pe semiconductoare.
Mecanismul procesului catalitic este abordat de lucrările lui Juan F. Garcia de la Banda (Spania), J. E. Benson, A. B. Walters şi M. Boudart (SUA) şi V. F. Kiselev (URSS). Spre deosebire de lucrarea autorilor americani, care prezintă un caracter mai deosebit, experimental, celelalte două lucrări îmbină o prezentare teoretică, generală, cu o parte de interpretare a unor date experimentale. Garcia de la Banda trece în revistă — pe scurt — stadiul actual al teoriei chemisorbţiei prin transfer de sarcină, pe semiconductoare. Se subliniază importanţa proceselor de oxidoreducere la suprafaţa materialului, cît şi influenţa acestora în ceea ce priveşte cantitatea şi distribuţia de specii chemisorbite.
Lucrarea lui V. F. Kiselev, intitulată „Procese electronice pe suprafaţa solidelor şi reactivitatea moleculelor chemisorbite", se ocupă direct de mecanismul catalizei. Reactivitatea moleculelor chemisorbite este interpretată printr-un mecanism donor-acceptor. Se propune un asemenea mecanism şi pentru cataliză. Totodată, se studiază relaţia existentă între activitatea catalitică şi proprietăţile chi-

mice ale suprafeţei semiconductorului, precum şi parametrii săi electronici.
Cea de-a doua parte a volumului cuprinde secţiunile:
— influenţa impurităţilor asupra proprietăţilor electronice ale semiconductoarelor;
— fotoefecte în chemisorbţie şi cataliză;
— acţiunea radiaţiei ionizante asupra proprietăţilor catalitice şi electronice pe semiconductoare şi izolatoare.
Lucrarea lui G. Parravano examinează reacţiile de oxidare, în special oxidarea CO, pe catalizatori oxizi metalici, în lumina abordării clasice a chimiei stării solide. Analiza fenomenelor arată rolul diferit al defectelor ionice şi al celor electronice în cataliza de oxidare. Celelalte trei lucrări ale acestei secţiuni: P. C. Gravelle şi colab. (Franţa), R. I. Bickley şi F. S. Stone (Anglia) şi A. Bielansky şi J. Deren (Polonia) abordează fenomenul de dopare a catalizatorilor oxizi semiconductori. Ei examinează mecanismul dopării NiO cu ioni Li^{+}, Ga^{3+}, sau formarea de soluţii solide între NiO, Li_2O şi MgO.
Ultima lucrare din acest grup prezintă şi o discuţie mai amplă asupra relaţiilor dintre activitatea catalitică şi proprietăţile electronice ale catalizatorului.
Fenomenele de fotoadsorbţie, fotodesorbţie şi fotocataliză fac obiectul celei de-a V-a secţiuni. Astfel, lucrările lui E. Molinari (Italia), T. Kwan (Japonia) şi F. Steinbach (Germania) discută efectele iluminării asupra capacităţii de adsorbţie şi a proprietăţilor catalitice ale semiconductoarelor, în timp ce S. Z. Roghinski (URSS) prezintă un nou efect: luminiscenţa indusă de către adsorbţie.
În ultima secţiune a lucrării sînt cuprinse trei studii care se ocupă de efectele pe care le determină iradierea asupra proprietăţilor catalitice şi electronice ale semiconductoarelor şi izolatoarelor. Se consideră că aplicarea radiaţiilor ionizante în cataliza eterogenă este importantă pentru elucidarea mecanismului de reacţie pe baza teoriei electronice a catalizei. Purtătorii de sarcină în exces şi defectele generate prin iradiere schimbă proprietăţile electrice ale semiconductoarelor şi dielectricilor şi, deci, schimbă şi proprietăţile lor catalitice.
Prin problemele abordate, legate de suprafaţa semiconductoarelor, lucrarea interesează, în egală măsură, pe fizicienii şi inginerii care studiază fizica semiconductoarelor şi construcţia dispozitivelor cu semiconductoare, cît şi pe fizico-chimiştii interesaţi în cercetarea fenomenelor de adsorbţie şi cataliză.
Interesul cărţii constă şi în faptul că autorii sînt reprezentanţi de seamă în specialitatea lor şi îşi prezintă propriile puncte de vedere, cititorul putînd face astfel o comparaţie între ele.

H. BERGMANN şi K. TRIEGLAFF: **Physikalische Chemie für Laboranten** (Chimie fizică pentru laboranţi), ed. a 4-a, prelucrată. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1970, 309 p. format 23×16,5 cm, incluzînd 180 tablouri şi 43 tabele.
Creşterea apreciabilă a producţiei necesită o pregătire din ce în ce mai temeinică a cadrelor tehnice. Şi pentru laboranţi, pe lîngă discipline clasice, pe prim plan încep să se situeze discipline ca „Tehnica măsurii şi reglării", „Tehnologia chimică" şi, mai ales, „Chimie fizică".
Lucrarea prezentată, destinată celor care urmează şcolile de laboranţi din R.D.G., este elaborată cu scopul să transmită celor interesaţi cunoştinţe fundamentale asupra celor mai importante legităţi fizico-chimice, asupra aplicării lor în producţie şi asupra însemnătăţii lor ca bază pentru procedee moderne de analize. Elaborat pentru prima dată în 1962, manualul „Chimie fizică pentru laboranţi" s-a dezvoltat şi îmbunătăţit în cursul ediţiilor următoare, în conformitate cu cerinţele pregătirii profesionale a laboranţilor de chimie din R.D.G.
Lucrarea este divizată în 5 capitole mari. Un capitol se referă la proprietăţile stărilor de agregare, respectiv la modificările acestora, comportarea gazelor ideale, ca atare sau în amestecuri, comportarea gazelor reale, a lichidelor şi a solidelor, respectiv a cristalelor.
Un alt capitol este dedicat stărilor de echilibru chimic: noţiuni fundamentale referitoare la echilibrul chimic, echilibrul chimic la reacţiile între gaze şi în soluţii de electroliţi, echilibre între diferite faze în sisteme monocomponente şi policomponente, echilibre la interfeţe, transformările de energie în cursul reacţiilor chimice.
Capitolul următor se ocupă cu fenomene cinetice, respectiv cu desfăşurarea reacţiilor în sisteme omogene şi eterogene, probleme legate de viscozitate etc.
Măsurătorile optice şi analiza spectrală formează conţinutul unui capitol aparte, prin care se prezintă un număr însemnat de aspecte teoretice şi practice cu privire la colorimetrie, fotometrie, refractometrie, polarimetrie, diferite analize spectrale ş.a.
Ultimul capitol şi cel mai mare — aproape o treime din lucrare — se referă la electrochimie. Transportul de sarcini în soluţii apoase, dielcometrie, disociaţia electrolitică, măsurători de conductibilitate, forţe electromotoare, procese la electrozi, coroziunea şi protecţia anticorozivă sînt numai cîteva exemple de probleme prezentate în acest capitol.
Întreaga lucrare este caracterizată prin claritate şi concizie, astfel încît, într-un volum grafic relativ redus, a putut fi abordat un volum mare de cunoştinţe de chimie fizică. De remarcat şi grija pentru o prezentare grafică cît mai didactică, titluri laterale, exemple de calcule şi exerciţii, precum şi unele noţiuni informative notate în chenare, numeroase tabele şi figuri sugestive.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică « Arta Grafică ». Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 43404

CHIMIMPORT

EXPORT

INORGANIC SUBSTANCES

- Calcium carbide
- Soda ASH
- Caustic soda
- Sodium bicarbonate
- Sodium silicate
- Calcium chloride
- Lime chloride
- Silicagel
- Sodium dichromate
- Aluminium chloride
- Aluminium sulphate
- Magnesium oxyde
- Magnesium carbonate

ORGANIC SOLVENTS AND INTERMEDIATES

- Isobutanol
- Octanol (2-ETHYL-HEXANOL)
- Acetone
- Acrylonitrile
- Acetonitrile
- Trichloroethylene
- Methylene chloride
- Propylene
- Phenol
- Alkylamines

CARBON BLACKS

Types: ISAF, ISAF-HS, HAF, HAF-HS, FEF, SRF-I, SRF-II, PMC

AGRICULTURAL CHEMICALS

- Insecticides based on dichlorodiphenyl-trichloro-ethane
- Insecticides based on hexachloro-cyclohexane
- Criptodin (fungicide on basis of Ehtyl-mercurie-chloride)
  2,4 D (weed killer)
- Choline chloride 70% solution (animal feed supplement)

METAL NAPHTENATES

- Lead naphthenate
- Manganese Naphthenate

ORGANIC ACIDS

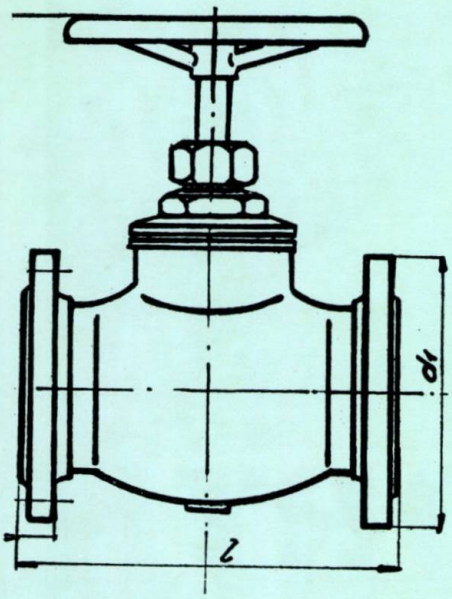
- Formic acid
- Oxalic acid
- Naphthenic acids

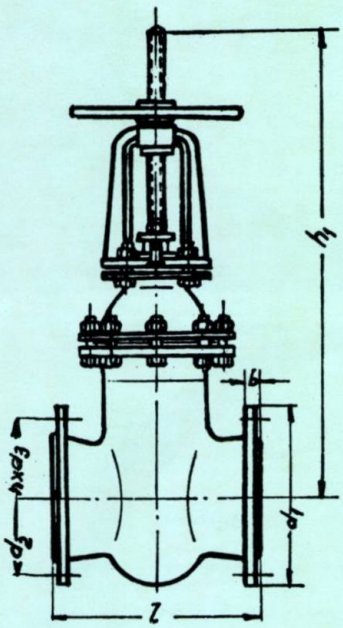
We would be pleased to get your enquiries for other chemical products too.

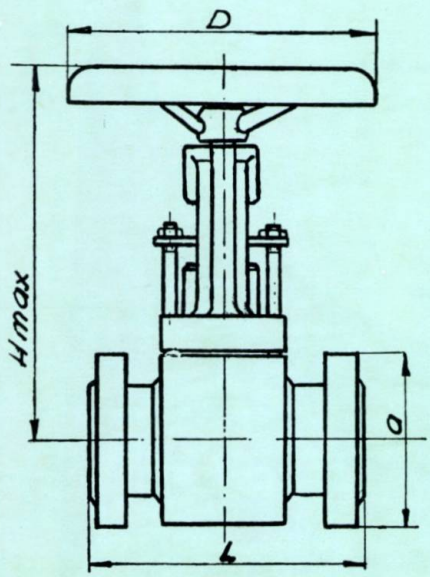
CHIMIMPORT — BUCHAREST — ROMANIA

Bd. Republicii 10 or P. O. Box 525
Cable : CHIMIMPORT BUCHAREST
Telex: 184 and 185—Tel. 16.06.36

CHIMIMPORT
BUCURESTI







UPRUC FĂGĂRAS

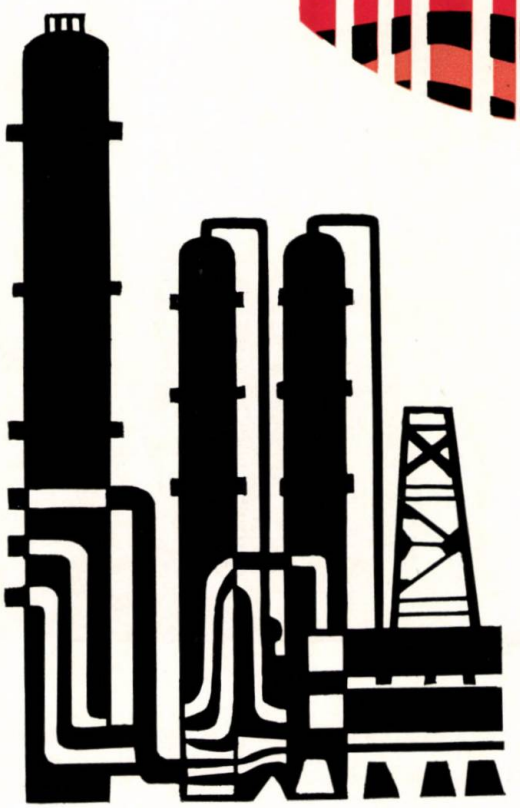
UZINA DE PROTOTIPURI SI REPARATII DE UTILAJ CHIMIC

PRODUCE:

- □ *Utilaje chimice prototipuri, unicate și piese de schimb*
- □ *Armături industriale din oțel inoxidabil și anticorosiv*
- □ *Piese de schimb turnate din oțel inoxidabil crom-nichel, oțel refractar*
- □ *Utilaje chimice, conducte și armături emailate antiacid*
- □ *Capace ambutisate din oțel-carbon și oțel inoxidabil*
- □ *Utilaje și conducte cauciucate pentru industria chimică, valțuri și calandri cauciucați, ebonitați sau valțuri din poliuretani pentru industria celoluzei și hîrtiei*
- □ *Utilaje și conducte din poliesteri armați cu fibre de sticlă și acoperite cu poliesteri.*

UZINELE CARBOSIN COPȘA-MICĂ

CARBOSIN



NEGRU DE FUM

Carbomet S, de tip M.P.C.
Carbodis 10, de tip I.S.A.F.
Carbodis 80, de tip H.A.F.-H.S. și H.A.F.-L.S.
Carbodis 50, de tip F.E.F.
Furnal R 300, de tip S.R.F. I.
Metanex R, de tip S.R.F. II
Metanex D, de tip S.R.F.

PRODUSE CHIMICE

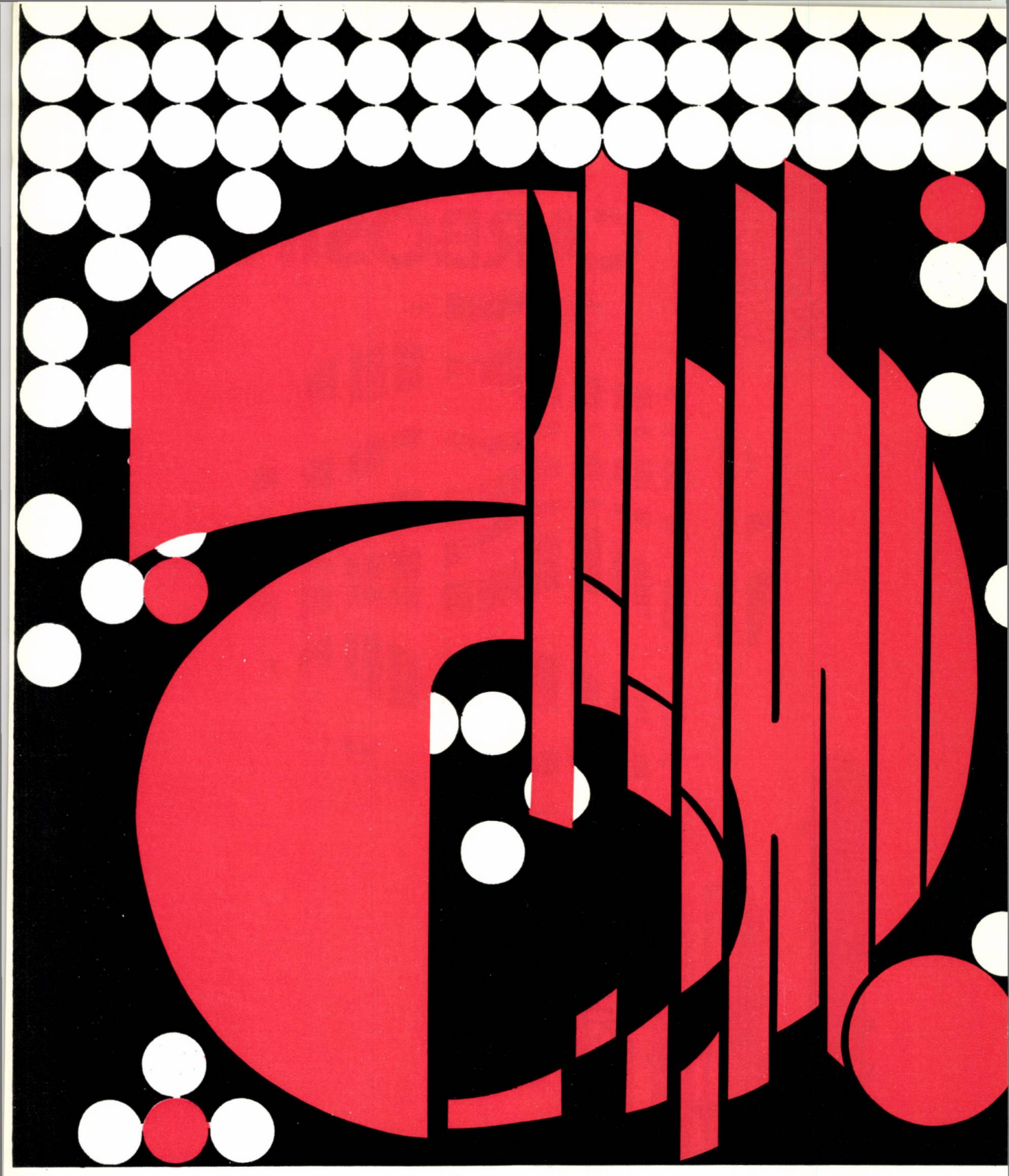
Acid formic, concentrație 86%—90%
Acid oxalic, cristalizat, concentrație 99%
Sulfat de sodiu anhidru, concentrație 97%
Antirugin, produs de larg consum.

MASE PLASTICE

Sticril (polimetacrilat de metil) sub formă de plăci de diferite grosimi (1—40 mm) transparent, incolor, colorat, precum și mat de diferite culori.
Sticril sidefat în diferite culori.
Tuburi cilindrice de polimetacrilat de metil, transparente, colorate și sidefate (diametre între 30—150 mm).
Tuburi de polimetacrilat de metil cu interiorul tronconic pentru debitmetre tip Rota.
Metacrilat de metil (monomer).

Uzinele Chimice Carbosin

str. Uzinelor nr. 2 Copșa Mică, Județul Sibiu
Telex: 0125 Mediaș ◇ 08 Copșa Mică ◇ Telefon: 16; 17; 170; 171.



UZINA DE ALUMINA ORADEA

PRODUCE

ALUMINĂ CALCINATĂ AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI:

- pulbere de culoare albă
- conţinut în Al_2O_3 ..... 99—99,2
- conţinut în Na_2O lavabil ..... 0,1 %
- conţinut în Na_2O total ..... 0,4—0,6 %
- conţinut în SiO_2 ..... 0,02—0,03 %
- conţinut în Fe_2O_3 ..... 0,02—1,03 %
- pierderi la calcinare la 1100°C .. 0,1 %
- densitate aparentă ..... 0,65—0,75g/cm³
- unghiul de taluz natural ..... 50—55°
- conţinut de $\alpha - Al_2O_3$ ..... 85—99 %
- diametrul mediu al particulelor .. 30—35 microni

ALUMINĂ HIDRATATĂ (HIDROXIDUL DE ALUMINIU) AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI:

- aspect pulverulent, de culoare alb-rozaliu
- conţinut în Al_2O_3 ..... 64—65 %
- pierderi la calcinare pînă la 1 100°C ..... 34—34,5 %
- conţinut în Na_2O lavabil ..... sub 0,1 %
- conţinut în Na_2O total ..... 0,2—0,3 %
- conţinut în SiO_2 ..... 0,01—0,015 %
- conţinut în Fe_2O_3 ..... 0,01—0,015 %
- umiditate ..... 8—10 %
- diametrul mediu al particulelor .. 35—40 microni

UZINA DE SUPERFOSFATI SI ACID SULFURIC

USAS NAVODARI

Produce:

PENTRU INDUSTRIE

Acid sulfuric tehnic
Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
Acid sulfuric reactiv
Nămol selenios
Cenuşi de pirită cu 52% Fe
Acid fosforic
Acid fluosilicic
Criolit
Fluorură de sodiu
Fluorură de aluminiu tehnică
Fluorotitanat de potasiu
Bioxid de siliciu coloidal
Bioxid de zirconiu
Utilaj chimic

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat concentrat granulat
46—48% P_2O_5
Superfosfat simplu pulbere
18—20% P_2O_5
Superfosfat simplu granulat
18—20% P_2O_5

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — BUCUREŞTI

CH_3-CN

acetonitril

acetonitril

acetonitril

acetonitril

Puritate,	% min.	99
Aciditate exprimată ca acid acetic,	% max.	0,005
Amoniac liber,	p.p.m. (greutate) max.	6
Apă,	p.p.m. (greutate) max.	500
Acrilonitril,	p.p.m. (greutate) max.	500

SE ÎNTREBUINȚEAZĂ CA:

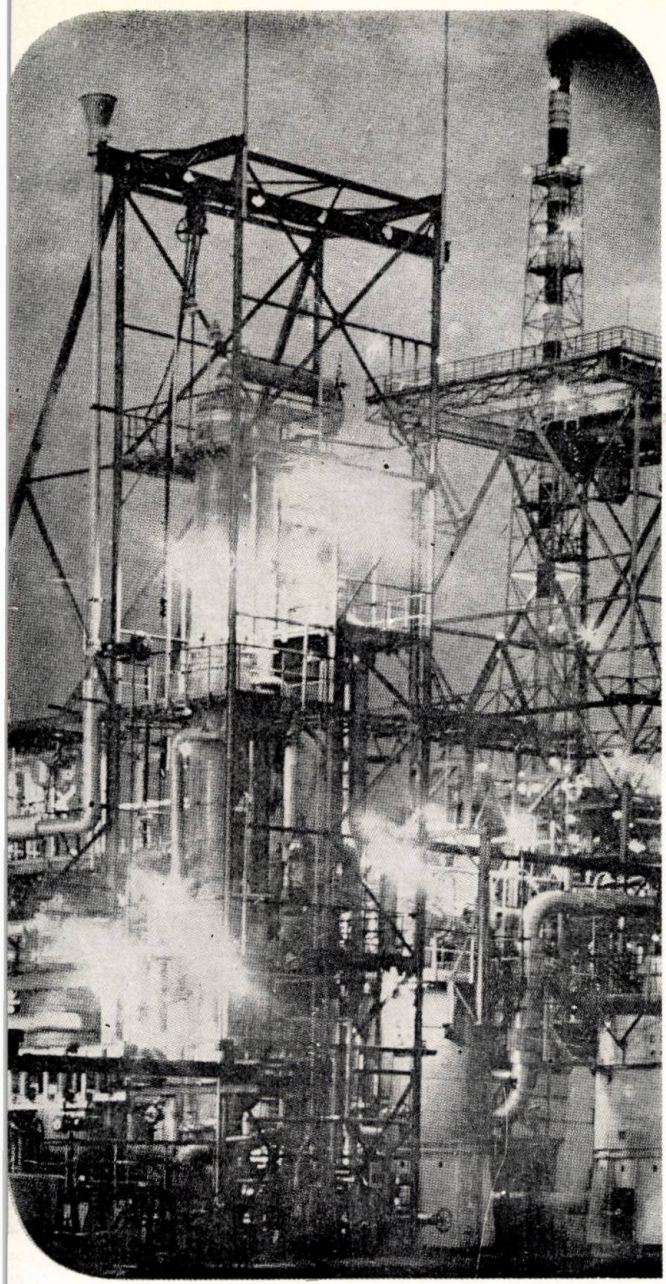
- Solvent în procesele de separare și extracți selectivă:
- la separarea hidrocarburilor olefinice de cele parafinice, a aromatelor de nearomate, a butadienei de butene;
- la extracția acizilor grași din uleiuri, a acizilor naftenici din fracțiuni petroliere.
- Stabilizator al cifrei octanice a benzinelor.
- Adaos pentru îmbunătățirea proprietăților uleiurilor lubrifiante.
- Materie primă la obținerea tricloracetonitrilului a acetamidei.

PENTRU INFORMAȚII SUPLIMENTARE, SERVICIILE NOASTRE TEHNICE VĂ STAU LA DISPOZIȚIE.

COMBINATUL PETROCHIMIC—MUNICIPIUL PITEȘTI

Județul Argeș

Șoseaua Giurgiului nr. 127—Telefon 14150, Telex: 018236



COMBINATUL DE INGRASAMINTE CU

Str. Gh. Doja nr. 300. Telefon: 5614—5620.
Adresa telegrafică: AZOMUREŞ Telex: 035—246

Produce și livrează:

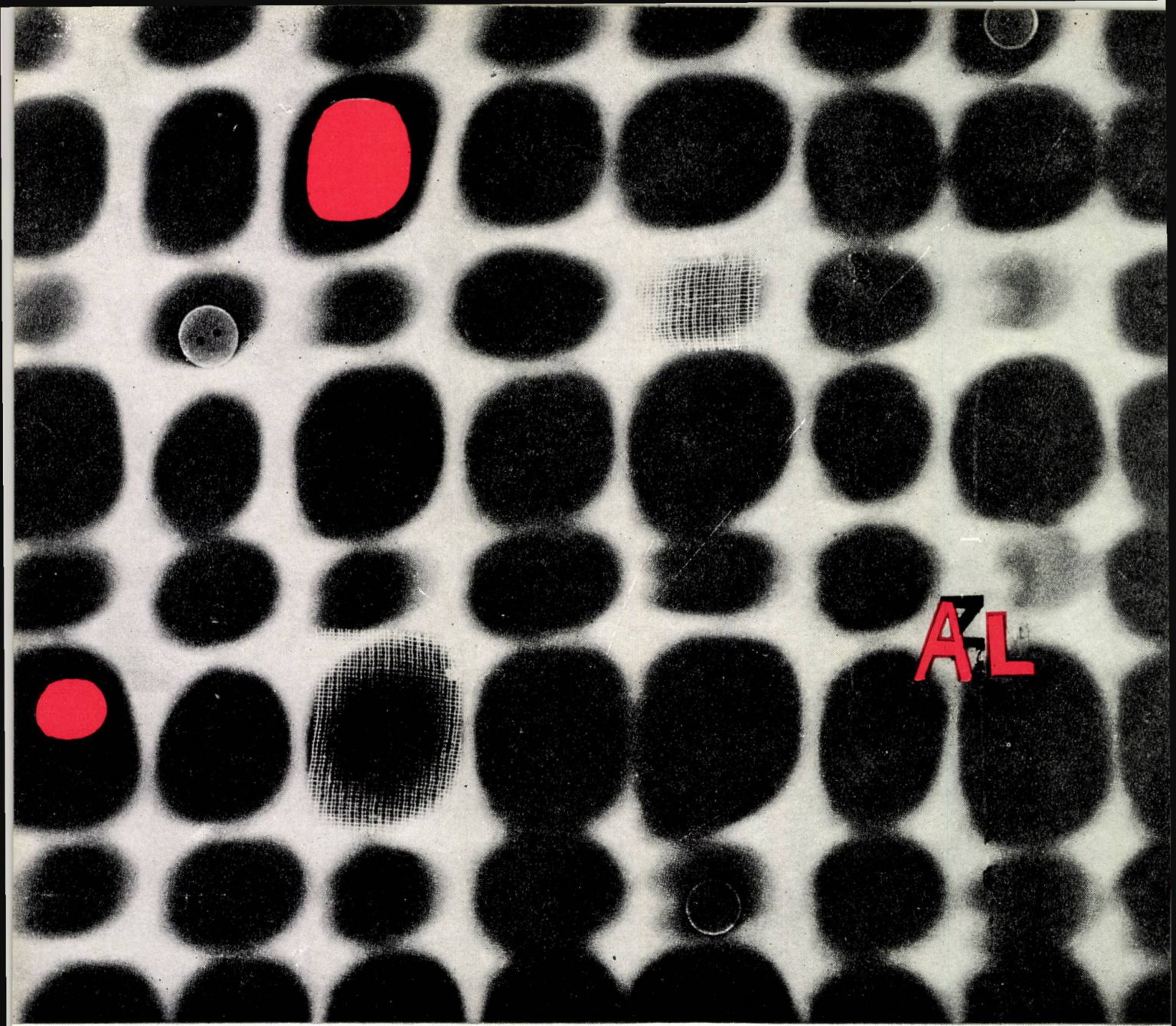
Azotat de amoniu îngrășământ neaglomerabil cu un conținut de azot total min. 33,5%

AMONIAC TEHNIC
OXIGEN TEHNIC

AZOT

TG. MURES

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE—BUCUREȘTI



COMBINATUL CHIMIC

Craiova

produce:

- OXIGEN TEHNIC:
  - tip 99 min. 99% vol. oxigen
  - tip 98 min. 98% vol. oxigen
  - tip 97 min. 97% vol. oxigen
- AZOT COMPRIMAT:
  - calitatea I — min. 99,8% vol. azot
  - calitatea II — min. 97,5% vol. azot
- AZOTAT DE AMONIU:
  - îngrășământ agricol granulat, conținut în azot: min. 34,5%
  - umiditate max. 1%
- AMONIAC TEHNIC:
  - calitatea I — min. 99,8% amoniac
  - calitatea II — min. 99,6% amoniac
- APE AMONIACALE:
  - tip 25 — min. 25% amoniac
  - tip 20 — min. 20% amoniac
- UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÎNT:
  - tip I min. 46% azotat
- UREE FURAJERĂ:
  - tip II min. 46% azot
- UREE TEHNICĂ:
  - tip III 46% azot
- CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2
- CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom
- CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de aluminiu

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE BUCUREȘTI

COMBINATUL DE INGRASAMINTE CHIMICE

TURNU MAGURELE

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

UREE GRANULATĂ

- Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg.

TREI TIPURI DE ÎNGRĂȘĂMINTE COMPUSE GRANULATE:

I: 16—48—0 (16% N; 48% P_2O_5; 0% K_2O)

II: 23—23—0 (23% N; 23% P_2O_5; 0% K_2O)

III: 13—26—13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

ACID SULFURIC TEHNIC CU CONCENTRAȚIA 95,5—98,5%

ÎNGRĂȘĂMINTE AGRICOLE COMPUSE GRANULATE N.P.K.

FLUOROSILICAT DE SODIU

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE BUCUREȘTI

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE
ȘI COLORANȚI

FABRICA DE ANTIBIOTICE - IAȘI

PRODUCE

AMPICILINA sodică

6 — (D) — α-aminofenil acetamido penicilat de sodiu

Acțiune terapeutică: Ampicilina este o penicilină semisintetică, cu spectru larg, rezistentă la acțiunea acizilor, dar inactivă de către penicilinază. Spectrul său de acțiune cuprinde germeni Gram negativi (Esch coli, Proteus vulgaris și mirabilis, salmonella, Shigella, H. influenzae Neisseria catarrhalis) și Gram pozitivi (Staphilococus aureus, Streptococcus haemoliticus, viriolans și faecalis, Diplococcus pneumoniae.

Față de germenii Gram negativi activitatea sa este în unele cazuri superioară celei a tetraciclinei și cloramfenicolului și de 10 ori mai puternică decît a penicilinei G.

Indicații: tratamentul infecțiilor respiratorii, urinare și digestive cu germeni sensibili la penicilină.

Flacoane a 250 și 500 mg ampicilină anhidră.

METICILINA

2,6-dimetoxipenicilina sodică monohidrat — flacoane.

Flacoane conținînd: 1 g dimetoxibenzamido penicilinat de sodiu monohidrat.

Acțiune terapeutică: penicilină de semisinteză activă față de stafilococii producători de penicilinază, rezistenți la alte peniciline. Fiind distrus de sucul gastric Meticilina se administrează exclusiv parenteral.

Indicații: infecții cu stafilococi rezistenți la penicilinele uzuale, infecții complexe (plăgi și arsuri suprainfectate) septicemii.

OXACILINA

5-metil — 3-fenil — 4-izoxazolil penicilină sodică monohidrat.

Acțiune terapeutică: penicilină de semisinteză cu administrare orală, rezistentă la acțiunea sucului gastric și parenterală — intramuscular cu spectru de acțiune asemănător penicilinei G fiind activă și în infecțiile cu stafilococi penicilinorezistenți.

Indicații: infecții stafilococice, rezistente la penicilină G, abcese pulmonare, osteomielite, endocardite, furuncule, plăgi infectate, strepto și pneumococii.

Flacoane a 250 și 500 mg oxacilină sodică monohidrat.

SOLVOCILIN®

Rolitetracyclinum (D C I)

Flacoane conținînd 300 mg PMT echivalentul a 0,275 g tetraciclină clorhidrică (pentru administrare intravenoasă) și 0,350 mg PMT (pentru administrare intramusculară).

Acțiune terapeutică: derivat al tetraciclinei cu spectru de acțiune asemănător cu al acesteia.

Indicații: infecții cu germeni sensibili la tetracicline, infecții pulmonare (bronhopneumonii, pneumonii, bronșiectazii infectate, pneumonii mixte, ornitoză), infecții ale căilor biliare (colecistită, colangită acută), infecții urinare (pielonefrite, cistite) infecții ginecologice (avorturi febrile, endometrite, postabortum), septicemii cu germeni sensibili, meningite, endocardite, bruceloză, rickettsioze, mono nucleoză infecțioasă, imipietigo, furunculoză, erizipel, gonoree, lues.

Floacoane conținînd 300 mg PTM (pentru administrare intravenoasă) și flacoane conținînd 0,350 mg PMT (pentru administrare intramusculară, se va fabrica din anul 1971).

UZINA DE ALUMINIU SLATINA

1. BLOCURI DE ALUMINIU TEHNIC PRIMAR

(STAS 7607—66 şi N.I. 4188—66)
Greutatea blocurilor: 16 şi 22 kg.
Blocurile de aluminiu sînt destinate retopirii şi turnării pieselor din aluminiu sau aliaje de aluminiu.

2. SÎRMA LAMINATĂ (NII nr. 3724—66)

Sîrma laminată se obţine prin turnare şi laminare continuă pe instalaţii Properzi.
Calitatea aluminiului din care se fabrică sîrmă este în general din marca AIE cu compoziţia conform STAS 7607—66.
La cerere se poate fabrica sîrmă de aluminiu laminată şi din aluminiu electrolitic calitatea Al 99,5 sau Al 99,7.
Sîrma de aluminiu laminată se utilizează ca semifabricat la trefilare în vederea obţinerii sîrmei de aluminiu pentru cabluri electrice.

3. ALIAJ SiAl (NII nr. 3725)

Aliajele SiAl fac parte din grupa siluminiului. Ele se livrează sub formă de blocuri de 16 şi 22 kg greutate.
Aliajele SiAl se utilizează în turnătorii pentru turnarea pieselor sau ca prealiaj la elaborarea unor aliaje cu conţinut mic de siliciu.

4. ALIAJUL ELOXABIL

Aliajul eloxabil este turnat sub formă de blocuri în greutate de 16 şi 22 kg.
Aliajul eloxabil se utilizează la turnarea unor piese pretabile tratamentului de suprafaţă.

5. PLĂCI ŞI BARE DIN ALUMINIU (N.I. 4187—68)

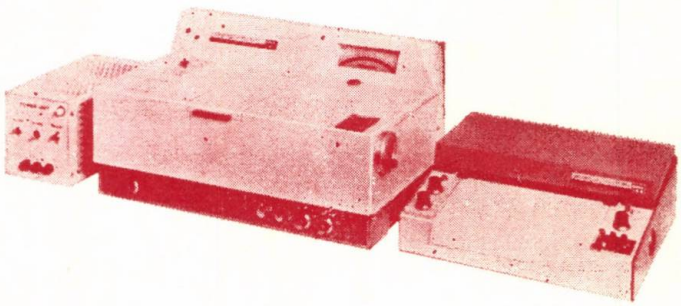
Aceste produse se fabrică din aluminiu marca Al 99,5. La cerere se pot utiliza şi alte calităţi de aluminiu la fabricarea plăcilor şi barelor conform STAS 7607—66.
Plăcile se utilizează ca semifabricate în vederea fabricării tablei prin laminare.
Barele sînt utilizate ca semifabricate în vederea fabricării diverselor profile prin extruziune sau a sîrmei prin laminare.
Plăcile şi barele se obţin prin turnare verticală semicontinuă.
Lungimea barelor şi plăcilor din aluminiu va fi cuprinsă între 350 şi 5 800 mm, conform dorinţei beneficiarilor.

Perkin-Elmer vă oferă cea mai completă gamă de spectrofotometre U.V. din lume!

Oricare dintre spectrofotometre este ideal pentru cerințele Dvs. De exemplu, modelul 402 explorează 190—850 nm în numai două minute și oferă extensiune de scară ordonată, comutatoare limită cu lungimi de undă selectabile, acționare în timp și explorare repetată, înregistrarea diagramei de curgere plus preluare multiplă de probe pentru a urmări reacțiile enzimelor. Modelul 12 este un instrument cu două fascicule luminoase cu funcționare manuală sau pe bază de înregistrare, iar modelul 139 are o gamă largă de accesorii, oferind o adaptabilitate excepțională. Modelul 6/20, robust și sigur, este ideal pentru utilizări clinice curente. Modelul 356 este un instrument cu două lungimi de undă, care poate înregistra spectre cu un singur fascicul, două fascicule sau fascicule derivate și execută măsurători exacte pe probe turbide.

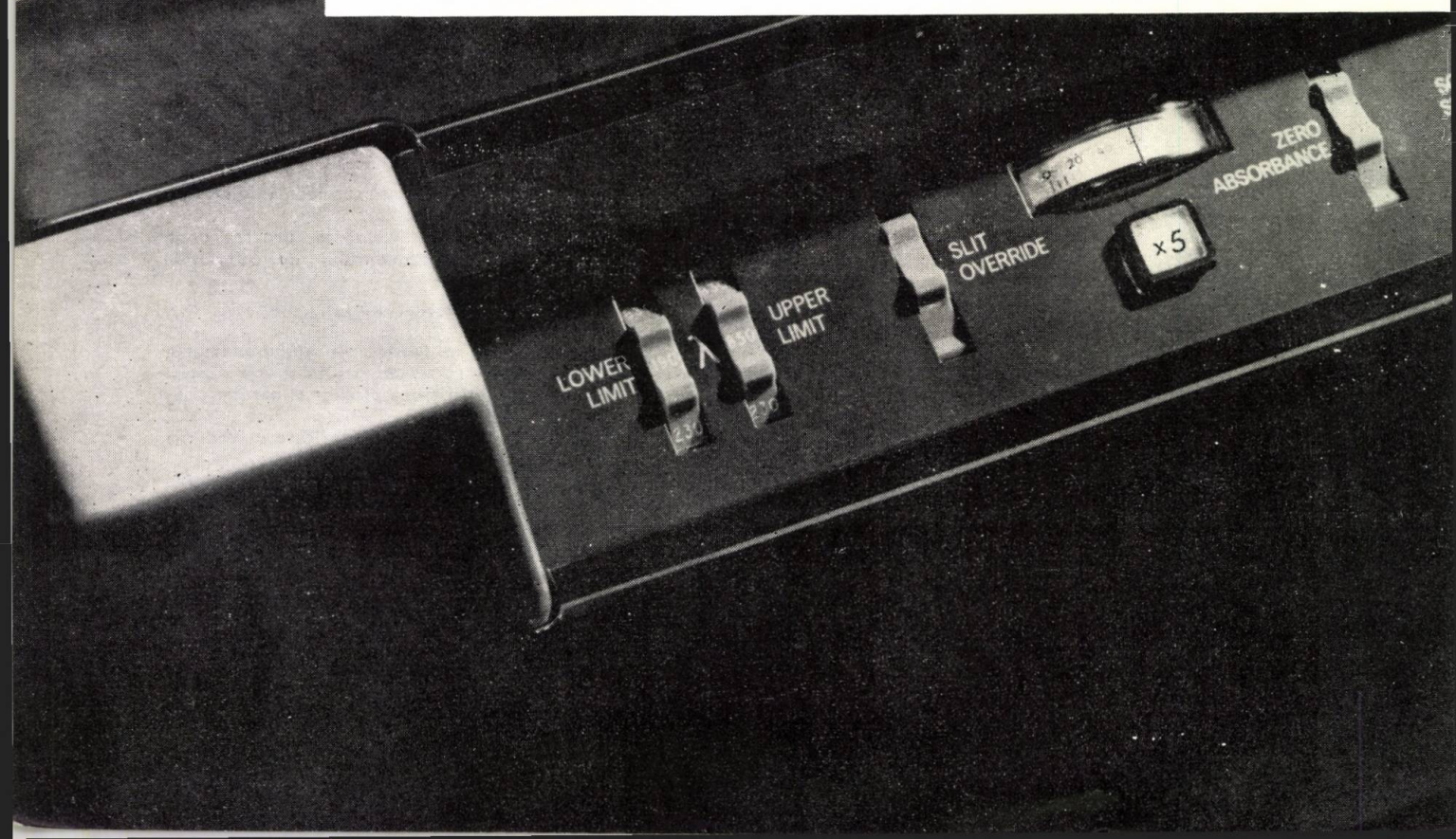
Detalii se pot obține de la PERKIN-ELMER AG (UVR), Dufourstrasse 90, 8008 Zürich.

Telefon: 051474650. Telex: 53970

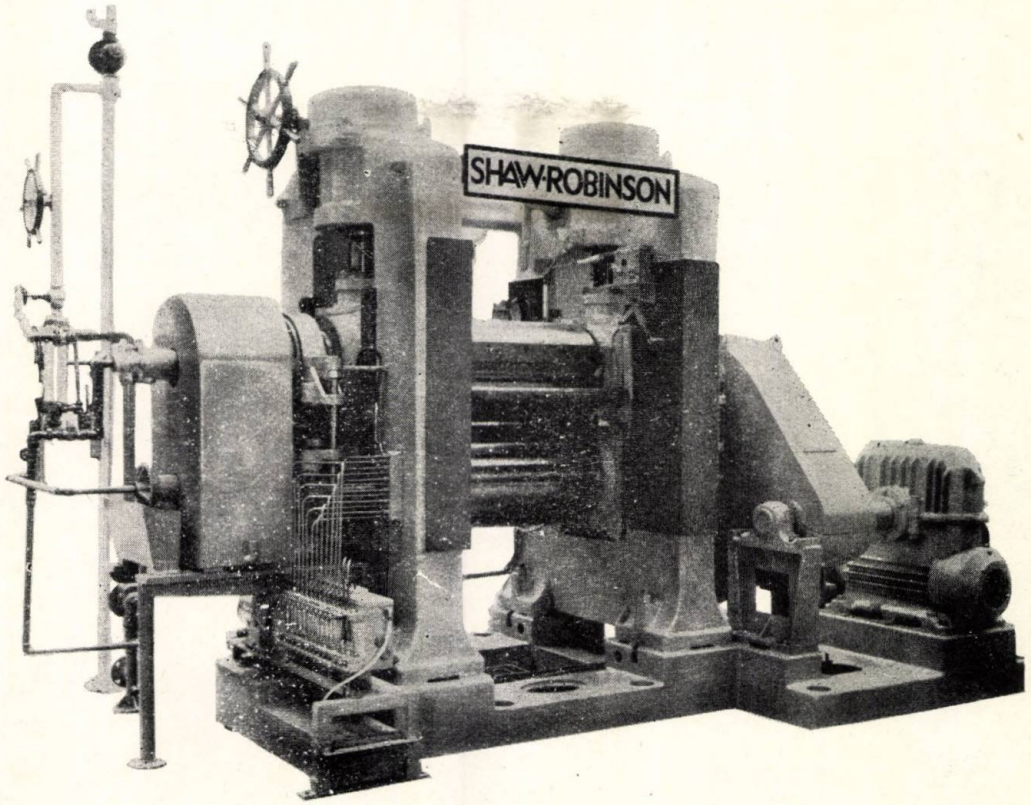


Instrumente Perkin-Elmer: Spectrofotometre cu raze infraroșii, ultraviolete, cu fluorescență și absorbție atomică, cromatografe cu gaz și lichid, spectropolarimetre, analizoare elementare și termice, spectrometre de masă și spectrometre NMR.

PERKIN-ELMER



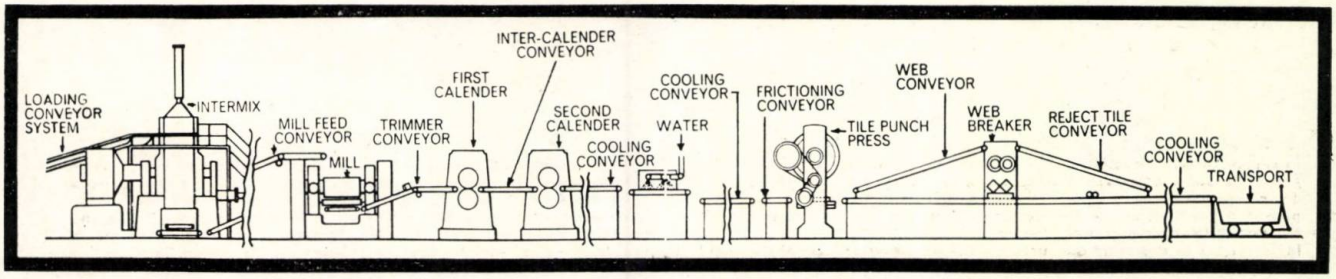
PLACI DE AZBEST VINILIC



Firma Francis Shaw dispune de mașinile și experiența necesară care asigură o calitate superioară și economicitate

Grupul de întreprinderi Francis Shaw oferă mașinile și serviciile tehnice pentru fabricarea de plăci de azbest vinilic și alte produse pentru pardoseli. Echipamentul poate fi livrat sub formă de mașini individuale sau ca linii complete de producție. Printre mașini se numără calandre cu două valțuri, special proiectate cu toate dispozitivele anexe, malaxoare internixe și concasoare.

Firma Francis Shaw dispune de linii pentru producerea de plăci în multe țări din Europa orientală și occidentală, precum și în alte părți ale lumii. În orice parte a lumii s-ar afla unitatea de producție Francis Shaw asigură o cooperare și servicii ireproșabile de la planificare pînă la producție.



Producători în domeniul industriilor cauciucului și materialelor plastice

MAȘINI DISTINCTE, FABRICI ȘI PROIECTE COMPLETE PENTRU INDUSTRIILE CAUCIUCULUI ȘI MATERIALELOR PLASTICE

Îndelungata noastră experiență în domeniul proiectării și fabricării de utilaje pentru industriile cauciucului și materialelor plastice ne permite să producem fabrici complete, inclusiv instalarea și punerea în funcțiune a acestora.

Prin firma Francis Shaw se pot obține servicii multiple în lumea întreagă.

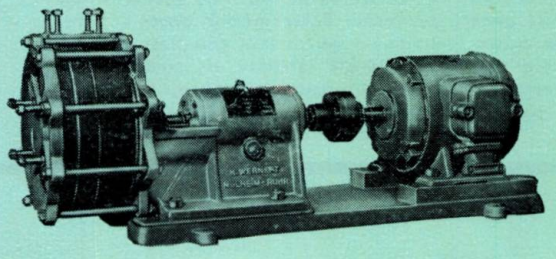
PUBLICOM

FRANCIS SHAW

FRANCIS SHAW & Co. Ltd.

Biroul de vînzări al grupului: Manchester (Anglia)
Telegrame: Calender Manchester. Tel.: 061—2231313 (15 linii)
Telex: 667057
Birouri la Londra, Birmingham și Canada
Agenți și deținători de licențe în lumea întreagă.

Alegerea corectă este hotărîtoare!



În special în cazul transportului de acizi şi alte substanţe agresive. Alegerea judicioasă a materialului de fabricaţie în raport cu substanţele de transportat, conferă pompelor noastre toate calităţile necesare unei pompe de acizi. Pompele Wernert sînt apreciate de un cerc larg de beneficiari în întreaga lume.
Indicaţi tipul de substanţă care urmează să fie transportată şi noi alegem materialul optim pentru pompele D-voastră, ca, de exemplu, răşini fenolice, asplit presat, PVC, polipropilenă, polietilenă cu greutate moleculară mare sau alte materiale plastice moderne.
În anul 1928 am produs prima pompă din material plastic pentru transportul acizilor.

Şi de această dată construim mereu noi tipuri, elaborăm noi proiecte Spre exemplificare, prezentăm pompa noastră RCH 1000: este fabricată din polietilenă de joasă presiune, cu greutate moleculară mare.
Acest material este caracterizat printr-o deosebită rezistenţă la agenţi chimici şi rezistenţă mare la uzură. Specialiştii noştri merg în pas cu progresul rapid, deci în avantajul D-voastră. Vă punem la dispoziţie experienţa noastră pentru rezolvarea problemelor D-voastră. În acest fel puteţi realiza o scădere a preţului de cost şi o creştere a productivităţii.
Vă rugăm să ne scrieţi, şi noi vă vom răspunde imediat conform dorinţelor D-voastră.

H. WERNERT & Co. KG. — 433 Mülheim (Ruhr) R. F. a Germaniei

Aveţi probleme cu acizii?

WERNERT–PUMPEN

PUBLICOM

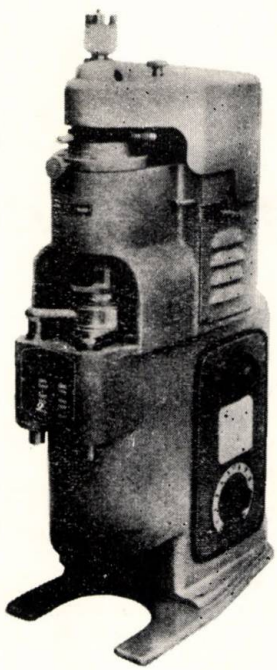
A 1259

SUPERCENTRIFUGE METRIMPEX

• utilizări multiple • siguranță în funcționare • debit 50/h • variantă sterilizabilă

30000 t/min

20000 g de accelerație



Tip LZ-501

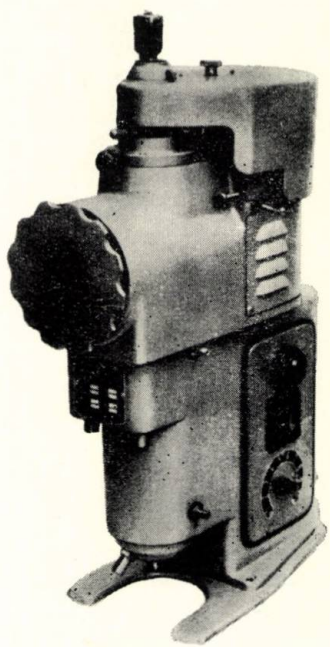
pentru laboratoarele de chimie și pentru industria farmaceutică, pentru procedeele de:

- separare
- limpezire
- sedimentare
- determinarea granulației
- separare prin suspensii
- emulsionare și demulsionare

Tip LZ-502

cu spațiu de lucru închis pentru lucrările de laborator în mediul steril sau cu gaze:

- pentru procedeele folosite în:
- cecetări serologice
- industria alimentară
- petrochimie



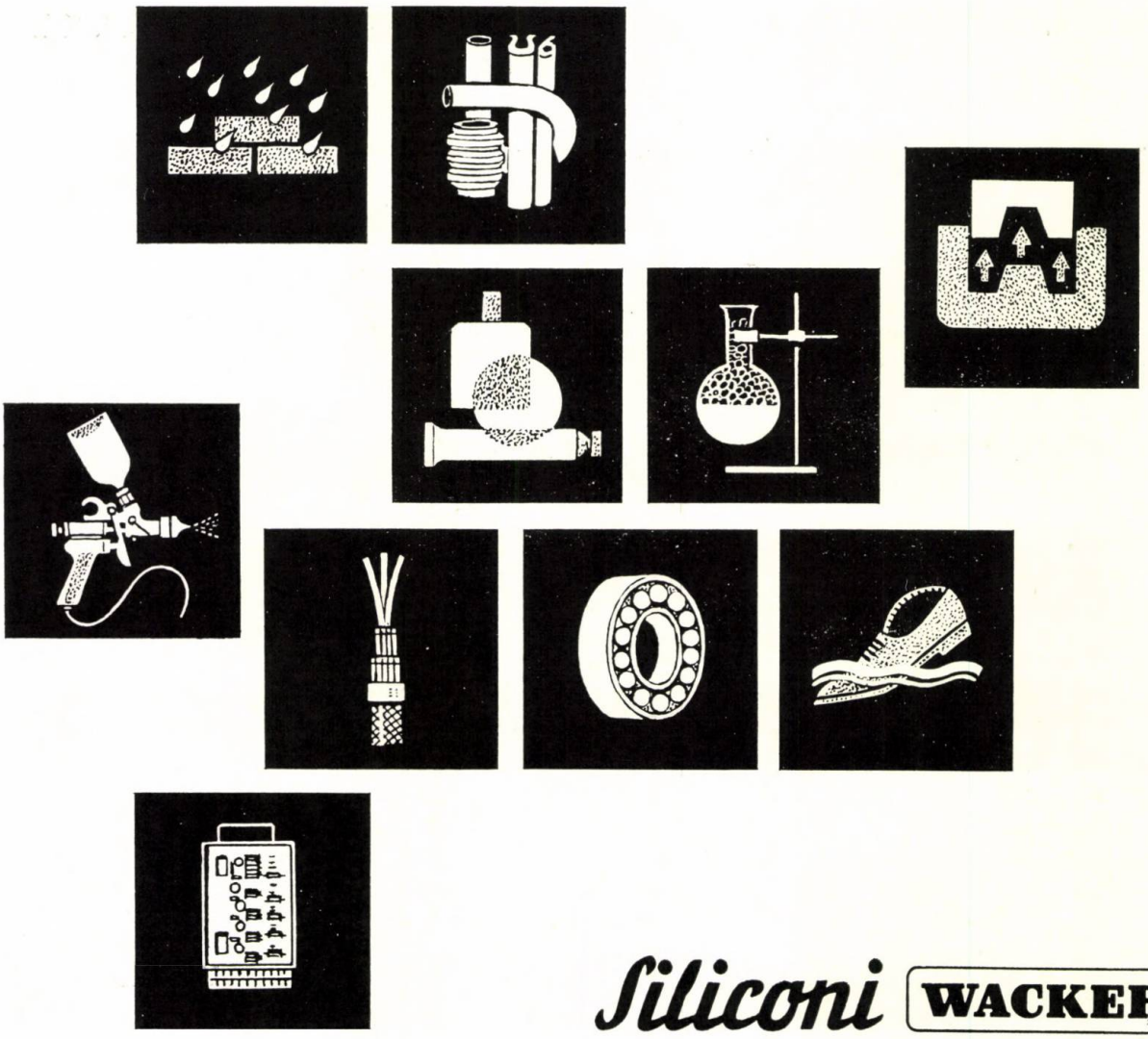
LZ-501

LZ-502

METRIMPEX BUDAPEST

METRIMPEX Societate ungară pentru comerțul interior de mașini Budapest V., Münnch F.U.21 Adresa: Budapest 62 B.P. 202 — Ungaria Telegrame: Instrument Budapest Telefon: 126 — 620

PUBLICOM



Siliconi WACKER

pentru industrie

Uleiuri siliconice
pentru sisteme hidraulice, ca separatori la prelucrarea materialelor plastice, ca agenți termici etc.

Paste siliconice
pentru procese de separare, ca material electroizolant, medii de amortizare etc. ș.a.

Lubrefianți siliconici
pentru rulmenți cu bile și cilindri la temperaturi înalte și joase.

Materiale antispumante siliconice
pentru despumarea sistemelor apoase și neapoase

Materiale de impregnare siliconice
pentru piele, zidărie, hirtie și textile.

Rășini siliconice
pentru vopsiri termorezistente, pentru combinații cu materii prime organice pentru lacuri, ca lacuri electroizolante din clasa de izolare F și H

Agenți de finisare siliconici
adezivi pentru materiale plastice armate.

Cauciuc siliconic
pentru vulcanizări la cald, pentru piese formate și extrudate, ca : garnituri, tuburi, cabluri, conducte, căptușirea cilindrilor etc.

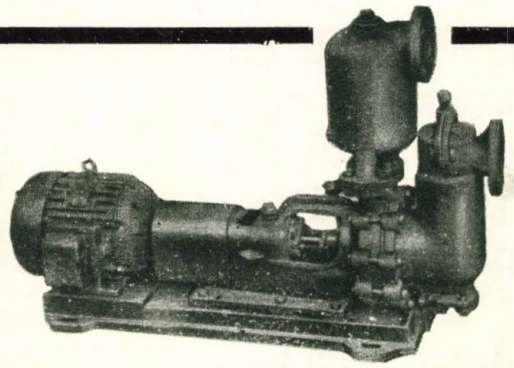
Cauciuc siliconic
pentru vulcanizări la rece, pentru autoformarea de matrițe elastice de turnare, ca material elastic de etanșare, ca material elastic de inserție pentru scheme și instrumente sensibile

---

Siliconii Wacker rezolvă multiple probleme. Adresați-vă nouă și vă acordăm cu plăcere consultații și informații.

WACKER-CHEMIE GMBH
8 München 22, Postfach,
Telefon (0811) 21091, Telex 05/28 121,
Bundesrepublik Deutschland
Republica Federala a Germaniei

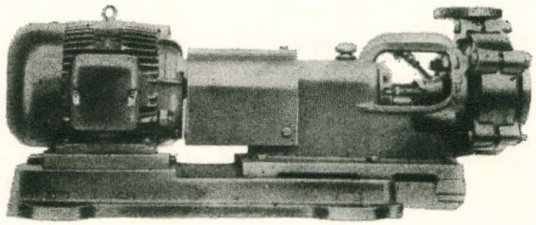
BRITISH La BOUR PUMPS



TIPURILE UHL ŞI UPL
Capacităţi pînă la 354 m³/oră (1300 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 61 m (200 picioare)

Pentru aplicaţii cu autoamorsare

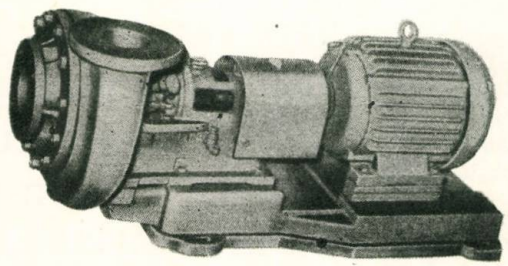
Aceste pompe moderne cu autoamorsare, au o înălţime de aspiraţie a apei garantată, de 6,1 m, (20 picioare) la o temperatură şi presiune normală; nu se folosesc supape de aspiraţie şi supape de reţinere. Ele pot fi folosite pentru lichide cu un conţinut de solide pînă la 40% în volum.



TIPUL DZT
Capacităţi pînă la 270 m³/oră (1000 g/m)
Înălţime de pompare pînă la 61 m (200 picioare)

Pentru uzul general şi pentru aplicaţii chimice corosive

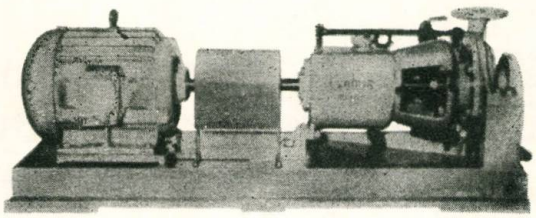
Acest sortiment de pompe este destinat uzului general pentru manipularea lichidelor corosive, a solvenţilor şi suspensiilor. Construcţia acestor pompe asigură, prin îndepărtarea brăţărilor de ţeavă, un acces uşor la interiorul pompei şi la rotorul de curăţire.



TIPUL Q
Capacităţi pînă la 270 m³/oră (1000 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 45,6 m (150 picioare).

Pentru utilizări generale şi chimice corosive

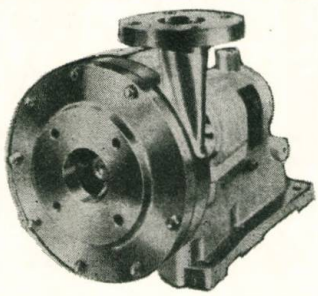
Carcasa triplu elicoidală permite o manipulare eficientă excepţională, chiar şi la capacităţi mari; această construcţie de pompă permite o mai bună manipulare nu numai a aerului şi a vaporilor, ci şi a solidelor suspendate.



TIPUL MSZ
Capacităţi pînă la 81 m³/oră (300 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 91,2 m (300 picioare)

Pentru aplicaţii inplicînd procese calde

Această pompă se foloseşte în industria petrolieră şi petrochimică la manipularea hidrocarburilor şi a distilatelor la temperaturi pînă la 425 °C. Construcţia sa reduce la minimum timpii de oprire, iar agregatele rotative pot fi îndepărtate fără a se deranja alinierea. La cerere pot fi livrate şi versiuni complet învelite, cu presetupe, postamente şi lagăre răcite cu apă.



TIPUL T
Capacităţi pînă la 74 m³/oră (270 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 76 m (250 picioare)

Din titan solid pentru aplicaţii chimice

Sortimentul T este confecţionat din piese forjate de calitate comercială, din titan pur sau din aliaje de titan, binecunoscute pentru rezistenţa lor la atacul multor produse chimice corosive. De asemenea, se oferă şi zirconiul şi tantalul ca material de construcţie.

BRITISH
La BOUR
PUMP COMPANY LIMITED

DENINGTON INDUSTRIAL ESTATE, WELLINGBOROUGH NORTHANTS, ENGLAND, TEL: WELLINGBOROUGH 5080 TELEX: 31428, CABLURI: LaBOUPUMP WBORO

PUBLICOM

Produse de bază în chimia organică şi anorganică. Produse semifinite organice — Benzine, motorine — răşini sintetice — materiale plastice (ABS polystiren) — Negru de fum — Foi plăci din materiale plastice — Cauciuc sintetic — Produse auxiliare pentru tratamentul tălpii pieilor — Produse auxiliare pentru apreturi în industria textilă — Produse chimice pe bază de gudroane — Coloranţi organici — Pigmenţi anorganici — Materiale explozive utilizate în industrie — Materiale de acoperire — Produse de lipit — Smalţuri, frite coloranţi şi culori pentru ceramică — Produse de curăţat pentru gospodărie — Compuşi şi radioizotopi — Materiale chimice pure şi produse de laborator — Schimbători de ioni — Lumi- nofori — Materiale pentru fotografii şi cinematografie. Materii prime pentru industria farmaceutică şi specialităţi — Antibiotice, Materiale dentare speciale — Seruri şi vaccinuri — Plante medicinale — Produse care au la bază ape termale — Produse cosmetice.

Exportateur exclusif d'articles de l'industrie tchécoslovaque des produits chimiques, pharmaceutiqufes et cosmétiqufes.

CHEMAPOL

SOCIÉTÉ ANONYME POUR LE COMMERCE EXTÉRIEUR

PRAHA 10. KODANSKA 46

TCHÉCOSLOVAQUIE

PESTICIDE — Produse pentru protecţia plantelor — Materiale auxiliare pentru tratarea cauciucului — Materiale plastice — Pământ decolorant — Fosfaţi — Pirite — Glicoli — Fenoli — Amine — Benzi transportoare din cauciuc — Cărbune de lemn — Acid acetic monovalent — Hexametilentetramină — Paraformaldehidă.

CHEMAPOL BRATISLAVA

BRATISLAVA. DRIENOVA 24

TCHÉCOSLOVAQUIE

PUBLICOM

UZINA CHIMICĂ BORZEŞTI

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE — BORZEŞTI

I G P BORZEŞTI

PRODUCE

DIFENILCREZILFOSFAT,
ester al acidului ortofosforic, al fenolului şi al crezolului, cu formula empirică $PO_4C_{19}H_{17}$.

TRICREZILFOSFAT,
ester al acidului ortofosforic şi al crezolului cu formula empirică $(C_6H_4 \cdot CH_3O)_3$. Se utilizează ca plastifiant şi ca lichid de protecţie în tehnica aparatelor de măsură

DETOXAN
— diclordifeniltricloretan
$[(C_6H_4Cl)_2HC-CCl_3)]$ — insecticid organic clorurat concentrat.

HEXACLORAN
— hexaclorciclohexan $C_6H_6Cl_6$ — insecticid organic clorurat concentrat.

DETOX HECLOTOX ŞI DUPLITOX,
insecticide condiţionate sub formă de pulberi

CRIPTODIN
— fungicid pe bază de clorură de etilmercur
Diclordon sodic — ierbicid — sarea de sodiu a acidului 2,4 — diclorfenoxiacetic.

ACID CLORHIDRIC
— HCl — soluţie 32%. clorură de metil — CH_3Cl, clorură de metilen, CH_2Cl_2, şi cloroformul, CH_3Cl.

SOLVENŢI CLORURAŢI PE BAZĂ DE METAN,
— clorură de metil, CHCl, clorură de metilen, CHCl etc.

SODĂ CAUSTICĂ
— NaOH, leşie (soluţie) cu 50% NaOH

SODĂ CAUSTICĂ SOLIDĂ
— NaOH — cu 96% NaOH

CLORURĂ DE ALUMINIU
— $AlCl_3$, catalizator în sinteza chimică organică.

CLORURA DE CALCIU
— $CaCl_2$, se utilizează în uscarea industrială şi casnică a gazelor şi lichidelor, la confecţionarea betoanelor, combaterea prafului etc.

CLOR LICHID
— Cl_2 — se foloseşte la înnălbirea fibrelor textile, ca dezinfectant, sterilizant, agent de clorurare etc.

ACETONĂ TEHNICĂ DE SINTEZĂ
— $CH_3-CO-CH_3$, utilizată în industria lacurilor, vopselelor, ca solvent, în sinteza organică etc.

FENOL TEHNIC DE SINTEZĂ ,

utilizat în industria de fibre sintetice, în sinteza medicamentelor, antidăunătorilor, coloranţilor, schimbătorilor de ioni etc.

UZINA CHIMICĂ

COLOROM CODLEA

COLOROM CODLEA

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE ȘI COLORANȚI—BUCUREȘT

E 1146

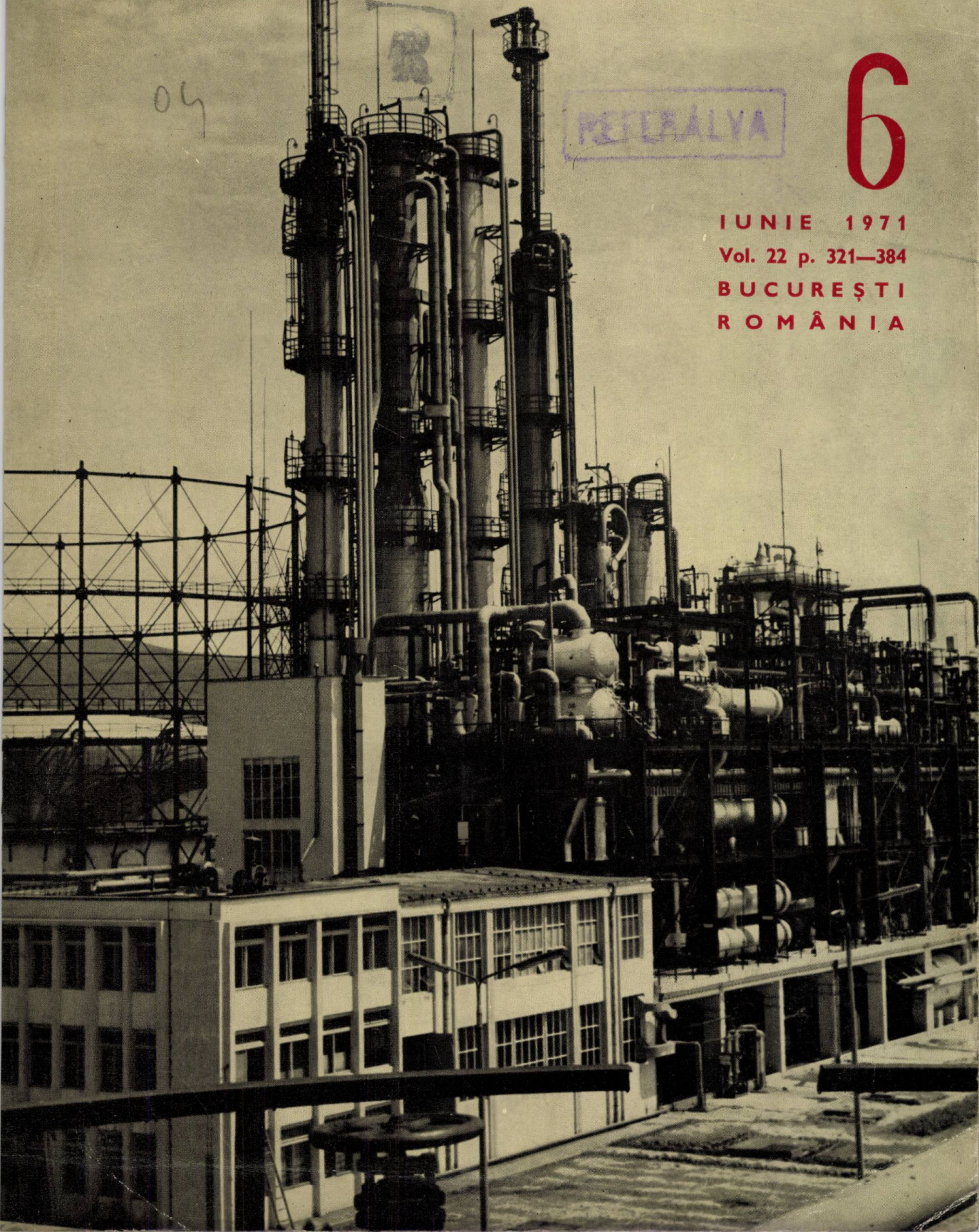
REVISTA DE CHIMIE

04

PETRALVA

6

IUNIE 1971
Vol. 22 p. 321—384
BUCUREȘTI
ROMÂNIA



UZINA CHIMICĂ

COLOROM CODLEA

COLOROM CODLEA

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE ȘI COLORANȚI — BUCUREȘT

E 1446

MŰSZAKI KÖNYVTÁRI ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1968

Nr. 6
IUNIE
VOL. 22
1971

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

I. VODNÁR 321—326 **Hidroperoxidarea cumenului prin metoda cu peliculă de lichid**

P. POPESCU, A. BUZAȘ, S. ȘERBAN, V. LEVINȚA și C. FĂGĂRĂȘAN 327—331 **Un nou procedeu pentru obținerea etilaminelor din acetonitril. I. Studiu de laborator privind obținerea unui catalizator selectiv pentru monoetilamine**

C. CĂLIN și S. ROSENBERG 333—337 **Aspecte ale comportării unor coloranți reactivi sub acțiunea luminii**

L. FILIPESCU și E. PINCOVSCHI 339—341 **Obținerea sărurilor alcaline folosind amine alifatice ca transportori de anioni**

FL. OPREA, M. IENCIU și N. PANAIT 342—346 **Considerații privind prelucrarea bauxitelor prin metode alcaline**

H. PIETSCH și M. HIRSCH 347—350 **Eliminarea arseniului și a metalelor neferoase într-un cuptor cu cuvă**

R. RUSSU, G. GHEORGHE R. IONIȚĂ și T. FILOTTI 351—355 **Granularea sitelor moleculare. II. Liant, amestec bentonită și caolină**

G. GALAȚCHI 357—362 **Determinarea microtexturii catalizatorilor solizi. I. Instalație de laborator pentru trasarea izotermelor de adsorbție-desorbție a azotului la temperatura azotului lichid**

O. FLOAREA și P. VASILESCU 363—367 **Hidrodinamica și transferul de masă în filme de lichid în curgere pe un plan înclinat**

SCURTE COMUNICĂRI

N. BĂRBULESCU și G. NICOLAE: *Săruri de* 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 *-octahidroxantiliu. I. Reacția cu amine alifatice primare* p. 368

GH. NEDELCU și A. MIHAI: *Variația conductibilității electrice în timpul reducerii catalizatorilor* NiO/Al_2O_3 *și* $NiO—CoO/Al_2O_3$ p. 369

P. N. ȘTEFĂNESCU: *Contribuții privind o nouă sinteză a indolului* p. 370

N. DEMIAN, M. TOMESCU, M. GEORGESCU și V. PĂRĂUȘANU: *Reacții de esterificare catalizate de schimbători de ioni. I. Sinteza acetatului de n-amil* p. 371

CRONICĂ

332

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

373—377

DOCUMENTARE

378—384

RECENZII

331—346

COMITETUL DE REDACȚIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, dr. ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, dr. ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roșca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

Fotografia de pe copertă reprezintă: Un aspect din cadrul Grupului industrial de petrochimie—Borzești

CHIMIMPORT

EXPORT

INORGANIC SUBSTANCES

- Calcium carbide
- Soda ASH
- Caustic soda
- Sodium bicarbonate
- Sodium silicate
- Calcium chloride
- Lime chloride
- Silicagel
- Sodium dichromate
- Aluminium chloride
- Aluminium sulphate
- Magnesium oxyde
- Magnesium carbonate

ORGANIC SOLVENTS AND INTERMEDIATES

- Isobutanol
- Octanol (2-ETHYL-HEXANOL)
- Acetone
- Acrylonitrile
- Acetonitrile
- Trichloroethylene
- Methylene chloride
- Propylene
- Phenol
- Alkylamines

CARBON BLACKS

Types: ISAF, ISAF-HS, HAF, HAF-HS, FEF, SRF-I, SRF-II, PMC

AGRICULTURAL CHEMICALS

- Insecticides based on dichlorodiphenyl-trichloro-ethane
- Insecticides based on hexachloro-cyclohexane
- Criptodin (fungicide on basis of Ehtyl-mercurie-chloride)
  2,4 D (weed killer)
- Choline chloride 70% solution (animal feed supplement)

METAL NAPHTENATES

- Lead naphthenate
- Manganese Naphthenate

ORGANIC ACIDS

- Formic acid
- Oxalic acid
- Naphthenic acids

We would be pleased to get your enquiries for other chemical products too.

CHIMIMPORT — BUCHAREST — ROMANIA

Bd. Republicii 10 or P. O. Box 525
Cable : CHIMIMPORT BUCHAREST
Telex: 184 and 185—Tel. 16.06.36

CHIMIMPORT
BUCURESTI

CONTENTS

I. VODNÁR

The Hydroperoxidation of Cumen by Liquid Film Methodes 321

P. POPESCU, A. BUZAŞ, S. ŞERBAN, V. LEVINŢA, C. FĂGĂRĂŞAN

A New Way of Obtaining the Ethylamines from Acetonitrile. I. A Laboratory Study Concerning the Obtention of a Selective Catalyst for Monoethylamine 327

C. CĂLIN, S. ROSENBERG

Aspects of the Behaviour of Some Reactive Dyes under the Action of Light.... 333

L. FILIPESCU, E. PINCOVSCHI

The Obtention of Alkaline Salts by Using Aliphatic Amines with Anion Carriers 339

FL. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT

Considerations Concerning the Processing of Bauxites by Alcaline Methods.... 342

H. PIETSCH, M. HIRSCH

Elimination of arsenic and non-ferrous metals in vat-furnace..... 347

R. RUSSU, G. GHEORGHE, R. IONIŢĂ, T. FILOTTI

The Granulation of Molecular Sieves. II. Bentonite-Kaoline Mixture Binder.... 351

G. GALAŢCHI

Determining the Microtexture of Solid Catalyst. Laboratory Installation for tracing the Adsorption-Desorption Isotherms of Nitrogen at the Temperature of Liquid Nitrogen 357

O. FLOAREA, P. VASILESCU

The Hydrodynamics and Mass Transfer in Liquid Films Flowing on an Inclined Plane 363

BRIEF REPORTS

N. BĂRBULESCU, GH. NICOLAE

The Salts of 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8,- octahydroxanthilium. I. The Reaction with Primary Aliphatic amines 368

GH. NEDELCU, A. MIHAI

The variation of the Electric Conductibility during the Reduction of the Catalysts NiO/Al_2O_3 and $NiO— CoO/Al_2O_3$.. 369

P. N. ŞTEFĂNESCU

Contributions to a New Synthesis of Indol 370

N. DEMIAN, M. TOMESCU, M. GEORGESCU, V. PĂRĂUŞANU

Esterification Reactions Catalysed by Ion Exchangers. I. The Synthesis of n-Amyl Acetate 371

P. Popescu, A. Buzaş, S. Şerban, V. Levinţa, C. Făgărăşan: **A new way of obtaining the ethylamines from acetonitrile. I. A laboratory study concerning the obtention of a sclective catalyst for monoethylamine**

The paper contains the laboratory studies carried out in order to obtain a selective catalyst for further obtaining monoethylamine by catalytic hydrogenation in vapour phase of acetonitrile.
After presenting the literature data regarding this problem and the way of working, the influence is discussed of the composition of catalysts and of the modifying additions on the activity and selectivity in obtaining monoethylamine. The final part of the paper contains a discussion concerning the mechanism of the modifying action of alcaline additions.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 6, p. 327
D.C. 547.233.12

L. Filipescu, E. Pincovschi: **The obtention of alkaline salts by using aliphatic amines with anion carriers**

The obtention of different potassium salts (bicarbonate, phosphate) by using aliphatic amines as anion carriers has been studied in this paper. The salt cristallization conditions are analysed by means of the equilibrium diagrams of the quaternary systems $K^+-(C_2H_5)_3NH^+-HCO_3^--Cl^--H_2O$ and $K^+-(CH_3)_2\ CHNH_3^+-H_2PO_4^--Cl^--H_2O$. The high values of the utilization coefficients indicates the possibility of turning to account almost integrally the potassium.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 6, p. 339
D.C. 661.31

Fl. Oprea, M. Ienciu, N. Panait: **Considerations concerning the processing of bauxites by alcaline methods**

The paper contains a synthesis of the possibilities of improving the existing technologies in processing the bauxitic-type ores and describes the behaviour of the main components of aluminium in the technological process phases. Some considerations concerning the mechanism and kinetics of processes taking place at lyeing and decomposition of aluminate solutions are also presented.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 6, p. 342
D.C. 669.712

G. Galaţchi: **Determining the microtexture of solid catalysts. Laboratory installation for tracing the adsorption-desorption isotherms of nitrogen at the temperature of liquid nitrogen**

The constructive details are given of a volumetric laboratory installation for tracing the adsorption-desorption isotherms of nitrogen at the temperature of liquid nitrogen (−196°C), capable of ensuring an accuracy of 1...2% of the experimental points on the isotherm.
A generated mathematical treatment of the known principle of successive admissions and exhaustions of nitrogen led to the standardization of the operations on the two branches of the isotherm. It is also pointed out how to take into account the deviations from the behaviour of perfect gas of the nitrogen from the "dead space".
The description is given of a method of determining the constants of the nitrogen installation allowing to eliminate the helium calibration operation.
The way of working of the installation is demonstrated by an experimental example.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 6, p. 357
D.C. 546.17:536.712

O. Floarea, P. Vasilescu: **The hydrodynamics and mass transfer in liquid films flowing on an inclined plane**

Some theoretical considerations and experimental techniques concerning the hydrodynamics of liquid films flowing on an inclined plane are presented. An original working technique is suggested for studying the speed distribution in a liquid film by using the method of visual immersors (tracers) consisting of expanded polystyrene pearls.
The experimental results obtained as concerns the hydrodynamics and mass transfer in a liquid film are pointed out.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 6, p. 363
D.C. 66.015.23

СОДЕРЖАНИЕ

И. ВОДНАР:

Гидропероксицирование кумена методами жидкостной пленки 321

П. ПОПЕСКУ, А. БУЗАШ, С. ШЕРБАН, В. ЛЕВИНЦА, К. ФЭГЭРЭШАН

Новый способ по получению этиламинов из ацетонитрилов . 1. Лабораторное изучение по получению селективного катализатора для моноэтиламина 327

К. КЭЛИН, С. РОСЕНБЕРГ

Аспекты по поведению ряда реактивных красителей под действием света 333

Л. ФИЛИПЕСКУ, Е. ПИНКОВСКИЙ

Получение щелочей используя алифатические амины в качестве анионовых переносчиков 339

Ф. ОПРЯ, М. ИЕНЧУ, Н. ПАНАИТ

Соображения относительно переработки бокситов щелочными способами..... 342

Х. ПИЕТЧ, М. ХИРШ

Выделение мышьяка и цветных металлов в шахтной печи 347

Р. РУССУ, Г. ГЕОРГЕ, Р. ИОНИЦЭ, Т. ФИЛОТТИ

Гранулирование молекулярных сит II. Связывающее вещество-смесь бентонита-каолин 351

Г. ГАЛАЦКИЙ

Определение микроструктуры твердых катализаторов. Лабораторная установка для обозначения изотерм по адсорбции-десорбции азота при температуре жидкого азота 357

О. ФЛОАРЯ, П. ВАСИЛЕСКУ

Гидродинамика и перемещение массы в жидкостных пленках текущих в наклонном плане 363

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Н. БЭРБУЛЕСКУ, Г. НИКОЛАЕ

Соли 1,2,3,4,5,6,7,8—октагидроксантилия. I. Реакция с первичными алифатическими аминами 368

Г. НЕДЕЛКУ, А. МИХАЙ

Изменение электрической проводимости во время восстановления катализаторов 369

П. Н. ШТЕФЭНЕСКУ

К вопросу нового синтеза индола 370

Н. ДЕМИАН, М. ТОМЕСКУ, М. ЖОРЖЕСКУ, В. ПЭРЭУШАНУ

Реакции по эстерификации катализированные ионообменниками.1. Синтез ацетата n-амила 371

П. Попеску, А. Бузаш, С. Шербан, В. Левинца, К. Фэгэрэшан: **Новый способ по получению этиламинов из ацетонитрилов. 1. Лабороторное изучение по получению селективного катализатора для моноэтиламина**

В работе даются лабораторные изучения проведенные с целью получения селективного катализатора при получении моноэтиламина путем каталитического гидрогенирования в паровой фазе ацетонитрила. После указания литературных данных относительно этого вопроса и способа работы, обсуждаются влияние состава катализаторов и видоизменеяющих приимесей на работу и селективность при получении моноэтиламина. Работа заканчивается обсуждением механизма изменяющего действия щелочных примесей.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 6, p. 327

Д. К. 547. 233.12

Л. Филпеску, Е. Пинковский: **Получение щелочей используя алифатические амины в качестве анионовых переносчиков.**

В этой работе изучается получение различных калиевых солей (бикарбонат, фосфат) используя алифатические амины в качестве переносчиков анионов. Условия по кристаллизации солей анализируются при помощи диаграмм равновесия четвертичных систем $K^+ —(C_2H_5)_3\,NH^+ —$ $— HCO_3^- — Cl^- — H_2O$ и $K^+ —(CH_3)_2CHNH_3^- — H_2PO_4^- — Cl^- — H_2O$

Повышенные значения коэффициентов использования указывают на возможность почти полного использования калия.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 6, p. 339

Д. К. 661. 31.

Ф. Опря, М. Иенчу, Н. Панаит: **Соображения относительно переработки бокситов щелочными способами.**

Работа задается целью провести синтез возможностей по улучшению имеющихся технологии для переработки руд бокситного типа, выявляя поведение основных составных алюминия в фазах технологического процесса. Приводится также ряд соображении по механизму и кинетике процессов которые имеют место при выходе и при разложении растворов алюминатов.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 6. p. 342

Д. К. 669. 712

Г. Галацкий: **Определение микроструктуры твердых катализаторов. Лабораторная установка для обозначения изотерм по адсорбции-десорбции азота при температуре жидкого азота**

Приводятся конструктивные детали лабораторной волюметрической установки для обозначения изотерм по адсорбции-десорбции азота при температуре жидкого азота (—196°C); которая смогла бы обезпечить точность в 1—2% экспериментальных пунктов на изотерме. Математическая исходная разработка известного принципа последовательных подач и удалении азота привели к стандартизации операции по двум отраслям изотермы. Указывается также как нужно учитывать отклонения от поведения совершенного газа азота из «мертвого пространства». Указывается метод по определению констант азотной установки исключая таким образом операцию по калиброванию гелием. Работа установки показана на опытном примере.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 6, p. 357

Д. К. 546. 17:536.712

О. Флоаря, П. Василеску: **Гидродинамика и перемещение массы в жидкостных пленках текущих в наклонном плане.**

Излагаются опытные теоретические и технические соображения по гидродинамике жидкосных пленок текущих в наклонном плане. Предлагается оригинальная рабочая техника для изучения распределения скорости в жидкостной пленке, применяя погруженые указатели состоящие из полистироловых экспандированных перлов. Приводятся полученные опытные результаты по гидродинамике и перемещению массы в жидкостной пленке.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 6, p. 363

Д. К. 66. 015. 23

INHALT

I. VODNAR

Hydroperoxydation des Kumen durch Verfahren mit Flüssigkeitsfilm..... 321

P. POPESCU, A. BUZAŞ, S. ŞERBAN, V. LEVINŢA, C. FĂGĂRĂŞAN

Neues Verfahren zur Gewinnung der Äthylamine aus Azetonitril. I. Laboruntersuchung in bezug auf die Herstellung eines selektiven Katalysators für Monoäthylamine 327

C. CĂLIN, S. ROSENBERG

Aspekte des Verhaltens reaktiver Farbstoffe bei Lichteinwirkung..... 333

L. FILIPESCU, E. PINCOVSCHI

Herstellung alkalischer Salze durch Verwendung aliphatischer Amine als Anionenträger..... 339

FL. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT

Beiträge zur Verarbeitung der Bauxite durch alkalische Verfahren 342

H. PIETSCH, M. HIRSCH

Ausscheidung des Arsens und der Nichteisenmetalle im Schachtofen 347

R. RUSSU, G. GHEORGHE, R. IONIŢĂ, T. FILOTTI

Körnung der Molekularsiebe. II. Bindemittelgemisch Bentonit-Kaolin..... 351

G. GALAŢCHI

Bestimmung der Mikrostruktur fester Katalysatoren. Laboreinrichtung für die Aufzeichnung der Adsorbtions- und Desorbtionsisothermen des Stickstoffs bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs.... 357

O. FLOAREA, P. VASILESCU

Hydrodynamik und Massenübertragung in den, auf geneigter Ebene abfliessenden Flüssigkeitsfilmen..... 363

KURZREFERATE

N. BĂRBULESCU, G. NICOLAE

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Oktahydroxantilin-Salze. I. Reaktion mit primären aliphatischen Aminen 368

GH. NEDELCU, A. MIHAI

Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit während der Reduktion der Katalysatoren $NiO(Al_2O_3)$ und $NiO\text{-}CoO(Al_2O_3)$ ... 369

P. N. STEFĂNESCU

Beiträge zu einer neuen Synthese des Indols 370

N. DEMIAN, M. TOMESCU, M. GEORGESCU, V. PĂRĂUŞANU

Katalysierte Esterifikationsreaktionen von Ionenaustauschern. I. Synthese des n-Amil-Azetats 371

P. Popescu, A. Buzaş, S. Şerban, V. Levinţa, C. Făgărăşan: **Neues Verfahren zur Gewinnung der Äthylamine aus Azetonitril. I. Laboruntersuchung in bezug auf die Herstellung eines selektiven Katalysators für Monoäthylamin**

Es werden die Laboruntersuchungen im Hinblick auf die Herstellung eines selektiven Katalysators für die Gewinnung von Monoäthylamin durch katalytische Hydration des Azetonitrils in der Dampfphase dargelegt.
Nach einer Anführung der Daten aus der Fachliteratur zu diesem Problem sowie der Arbeitsweise, wird der Einfluss der Katalysatorenzusammensetzung und der Modifikationszusätze auf die Gewinnung des Monoäthylamins behandelt. Abschliessend wird der Mechanismus der Abwandlungsaktion alkalischer Zusätze erörtert.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 6, p. 327

D.K. 547.233.12

I. Filipescu, E. Pincovschi: **Herstellung alkalischer Salze durch Verwendung aliphatischer Amine als Anionenträger**

Die Verfasser untersuchen die Herstellungsverfahren verschiedener Kaliumsalze (Bikarbonat, Phosphat), in deren Verlauf aliphatische Amine als Anionenträger verwendet werden. Die Kristallisationsbedingungen der Salze werden mit Hilfe der Gleichgewichtsdiagramme der quaternären Systeme $K^+ - (C_2H_5)_3\ NH^+ - HCO_3 - CL^- - H_2O$ und $K^+ - (CH_3)_2CHNH_3^- - H_2PO_4^- - Cl^- - H_2O$ analysiert. Die hohen Werte der Nutzungskoeffizienten weisen auf die Möglichkeit einer annähernd vollständigen Verwertung des Kaliums hin.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 6, p. 339

D.K. 661.31

Fl. Oprea, M. Ienciu, N. Panait: **Beiträge zur Verarbeitung der Bauxite durch alkalische Verfahren**

Es werden die Möglichkeiten einer Verbesserung der bestehenden Verarbeitungstechnologien bauxitartiger Erze analysiert und das Verhalten der wichtigsten Aluminiumverbindungen während der Phase dieses Prozesses hervorgehoben. Gleichzeitig werden einige Erwägungen in bezug auf den Vorgang und die Kinetik der Prozesse während der Laugung und der Zersetzung der Aluminatlösungen dargelegt.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 6, p. 342

D.K. 669.712

G. Galaţchi: **Bestimmung der Mikrostruktur fester Katalysatoren. Laboreinrichtung für die Aufzeichnung der Adsorbtions- und Desorbtionsisothermen des Stickstoffs bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs**

Der Verfasser beschreibt die Baudetails einer volumetrischen Laboranlage für die Aufzeichnungen der Adsorbtions- und Desorbtionsisothermen des Stickstoffs bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (−196°C), die eine Genauigkeit von 1 .. 2% der Experimentalpunkte an der Isotherme sichern. Eine mathematische Auswertung des bekannten Prinzips der aufeinanderfolgenden Zulassungen und Absaugungen des Stickstoffs führte zur Standardisierung der Operationen entlang der beiden Isother mezweigen. Ferner wird erläutert, wie die Abweichungen vom Verhalten des Stickstoffs gegenüber einem perfekten Gas im Totraum in Betracht gezogen werden müssen.
Es wird ein Verfahren zur Bestimmung der Konstanten einer Stickstoffanlage beschrieben, wodurch die Eichung mit Helium entfällt. Die Verwendung der Anlage wird an Hand eines Beispiels veranschaulicht.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 6, p. 357

D.K. 546.17 : 536.712

O. Floarea, P. Vasilescu: **Hydrodynamik und Massenübertragung in den, auf geneigter Eben abfliessenden Flüssigkeitsfilmen**

Es werden theoretische und technische Experimentalaspekte in bezug auf die Hydrodynamik der Flüssigkeitsfilme, die eine geneigte Ebene herabfliessen, erläutert.
Die Verfasser schlagen eine neuartige Arbeitsweise für die Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilung in einem Flüssigkeitsfilm vor, die auf dem Verfahren der sichtbaren Immersoren aus expandierten Polystyrolperlen beruht.
Es werden die Versuchsergebnisse im Zusammenhang mit der Hydrodynamik und der Massenübertragung in einem Flüssigkeitsfilm dargelegt.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 6, p. 363

D.K. 66.015.23

SOMMAIRE

I. VODNÁR

L'hydropéroxydation du cumen par des méthodes à pellicule de liquide..... 321

P. POPESCU, A. BUZAŞ, S. ŞERBAN, V. LEVINŢA, C. FĂGĂRĂŞAN

Un nouveau procédé pour obtenir les éthylamines de l'acétonitrile. I. Etude de laboratoire concernant l'obtention d'un catalyseur sélectif pour la monoéthylamine 327

C. CĂLIN, S. ROSENBERG

Aspects du comportement de certains colorants réactifs sous l'action de la lumière 333

L. FILIPESCU, E. PINCOVSCHI

L'obtention des sels alcalins en utilisant des amines aliphatiques comme transporteurs d'anions 339

FL. OPREA, M. IENCIU, N. PANAIT

Considérations sur la transformation des bauxites par des méthodes alcalines..342

H. PIETSCH, M. HIRSCH

Elimination de l'arsenic et des métaux monferreux dans le four á cuve..... 347

R. RUSSU, G. GHEORGHE, R. IONIŢĂ, T. FILOTTI

La granulation des tamis moléculaires. II. Liant mélange bentonite-kaolin..... 351

G. GALAŢCHI

La détermination de la microtexture des catalyseurs solides. Installation de laboratoire pour tracer les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à la température de l'azote liquide..... 357

O. FLOAREA, P. VASILESCU

L'hydrodynamique et le transfert de masse dans les films de liquides s'écoulant sur un plan incliné 363

BRÈVES COMMUNICATIONS

N. BĂRBULESCU et G. NICOLAE

Les sels de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 —octahydroxanthilium. I. La réaction aux amines aliphatiques primaires 368

GH. NEDELCU, A. MIHAI

La variation de la conductibilité électrique durant la réduction des catalyseurs NiO/Al_2O_3 et $NiO-CoO/Al_2O_3$ 369

P. N. ŞTEFĂNESCU

Contribution à une nouvelle synthèse de l'indole..... 370

N. DEMIAN, M. TOMESCU, M. GEORGESCU, V. PĂRĂUŞANU

Réactions d'estérification catalysées par des échangeurs d'ions. I. La synthèse de l'acétate de n-amyl 371

P. Popescu, A. Buzaş, S. Şerban, V. Levinţa et C. Făgărăşanu: **Un nouveau procédé pour obtenir les éthylamines de l'acétonitrile. I. Etude de laboratoire concernant tl'obtention d'un catalyseur séle ctif pour la monoéthylamine**

L'article contient les études de laboratoire effectuées dans le but de réaliser un catalyseur sélectif afin d'obtenir de la monoéthylamine par hydrogénation catalytique en phase de vapeurs de l'acétonitrile Après avoir présenté les données fournies par la littérature au sujet de ce problème et le mode de travail, on traite l'influence de la composition des catalyseurs et des adjonctions modificatrices sur l'activité et la sélectivité, lors de l'obtention de la monoéthylamine. L'article s'achève par une discussion portant sur le mécanisme de l'action modificatrice des adjonctions alcalines.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 6, p. 327
C.D. 547.233.12

L. Filipescu et E. Pincovschi: **L'obtention des sels alcalins en utilisant des amines aliphatiques comme transporteurs d'anions**

On étudie l'obtention des différents sels de potassium (bicarbonate, phosphate), en utilisant des amines aliphatiques comme transporteurs d'anions. Les conditions de cristallisation des sels sont analysées à l'aide des diagrammes d'équilibre des systèmes quaternaires $K^+-(C_2H_5)_3NH^+-HCO_3^--Cl^--H_2O$ et $K^+-(CH_3)_2CHNH_3^--H_2PO_4^--Cl^--H_2O$. Les valeurs élevées des coefficients d'utilisation indiquent la possibilité de mettre en valeur de façon presque intégrale le potassium.

Rev. Chim. **22**, 1971. nr. 6, p. 339
C.D. 661.31

Fl. Oprea, M. Ienciu, N. Panait: **Considérations sur la transformation des bauxites par des méthodes alcalines**

Le but de l'article est de présenter une synthèse des possibilités d'améliorer les technologies utilisées pour la transformation des minerais du type bauxitique, en mettant en évidence le comportement des principaux composés de l'aluminium dans les phases du processus technologique.
On présente en même temps quelques considérations sur le mécanisme et la cinétique des processus qui ont lieu au lessivage et à la décomposition des solutions d'aluminates.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 6, p. 342
C.D. 669.712

G. Galaţchi: **La détermination de la microtexture des catalyseurs solides. Installation de laboratoire pour tracer les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à la température de l'azote liquide**

On présente les détails constructifs d'une installation volumétrique de laboratoire pour tracer les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à la temperature de l'azote liquide (−196°C), capable d'assurer une précision de 1...2% des points expérimentaux sur l'isotherme.
Un traitement mathématique génére du principe connu des admissions et évacuations successives d'azote a abouti à la standardisation des opérations sur les deux branches de l'isotherme.
On indique également comment il faut tenir compte des déviations par rapport au comportement de gaz parfait de l'azote de l'« espace mort ».
On expose une méthode pour déterminer les constantes de l'installation à azote, qui permet d'éliminer l'opération de calibrage à helium.
L'application de l'installation est démontrée par un exemple expérimental.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 6, p. 357
C.D. 546.17: 536.712

O. Floarea, P. Vasilescu: **L'hydrodynamique et le transfert de masse dans les films de liquides s'écoulant sur un plan incliné**

On expose des considérations théoriques et des techniques expérimentales concernant l'hydrodynamique des films de liquide s'écoulant sur un plan incliné.
On propose une technique de travail originale pour étudier la distribution de la vitesse dans un film de liquide, en utilisant la méthode des immerseurs visuels (traceur) consistant dans des perles de polystyrène épandé.
On présente les résultats expérimentaux obtenus en ce qui concerne l'hydrodynamique et le transfert de masse dans un film liquide.

Rev. Chim. **22**, 1971, nr. 6, p. 363
C.D. 66.015.23

I. Vodnár

HIDROPEROXIDAREA CUMENULUI PRIN METODA CU PELICULĂ DE LICHID

În ultimele decenii, hidroperoxizii organici s-au ridicat la rangul de materii prime industriale. Din punct de vedere tehnologic, importanţa cea mai mare o au hidroperoxizii de alchilbenzeni şi în mod deosebit hidroperoxidul de cumen, care stă la baza obţinerii fenolului şi acetonei, utilizate ca materii prime de bază la fabricarea materialelor plastice, firelor şi fibrelor sintetice etc. Hidroperoxidarea cumenului preocupă un număr mare de cercetători, care au publicat numeroase articole şi lucrări în care se prezintă date referitoare la cinetica de hidroperoxidare, relevînd în acelaşi timp şi aspectele economice pe care le prezintă [1—16].

Din motivele arătate, autorul a fost preocupat de găsirea unei metode noi, mai eficiente decît cele clasice, pentru hidroperoxidarea substanţelor organice. Aceasta s-a realizat prin elaborarea metodei de hidroperoxidare în peliculă de lichid [17,18].

În această lucrare se descrie un aparat de laborator folosit la hidroperoxidarea cumenului în peliculă de lichid şi se prezintă rezultatele experimentale obţinute în mai multe serii de experienţe în care s-a studiat influenţa parametrilor asupra procesului de hidroperoxidare a cumenului. Se descrie cinetica globală a procesului şi se determină energia de activare prin două metode diferite.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Metoda de lucru

Hidroperoxidarea cumenului s-a efectuat prin metoda cu peliculă de lichid folosind instalaţia descrisă într-o lucrare anterioară [19], cu excepţia reactorului de hidroperoxidare care se prezintă în figura 1.

Ca agent de hidroperoxidare s-a utilizat oxigenul. S-a urmărit efectul pe care îl au asupra hidroperoxidării cumenului următorii parametri: temperatura, debitul de oxigen, concentraţia iniţiatorului, felul iniţiatorului şi concentraţia cumenului. Pe baza rezultatelor experimentale care au fost obţinute, s-au calculat vitezele maxime de hidroperoxidare la diferite concentraţii de cumen, constantele de viteză la diferite temperaturi şi energia de activare a procesului de hidroperoxidare a cumenului prin metoda cu peliculă de lichid.

Cumenul, înainte de a fi utilizat, s-a purificat prin tratare cu acid sulfuric concentrat şi cu hidroxid de sodiu. Volumul total al probelor luate în lucru a fost de 25 ml, iar debitul de oxigen 10 l/h.

Hidroperoxidarea s-a realizat prin barbotarea oxigenului tehnic purificat prin proba supusă reacţiei. În vederea urmăririi procesului din punct de vedere cinetic, din timp în timp s-au scos probe de circa 80 mg, în care s-a dozat hidroperoxidul format prin cunoscuta metodă iodometrică.

Descrierea şi funcţionarea aparatului

Aparatul de hidroperoxidare a cumenului în peliculă de lichid este prezentat în figura 1. El cuprinde următoarele elemente: rezervorul *1*, prevăzut cu placa poroasă *2;* spirala *3* care serveşte la realizarea peliculei de lichid; tubul *4* pentru recircularea

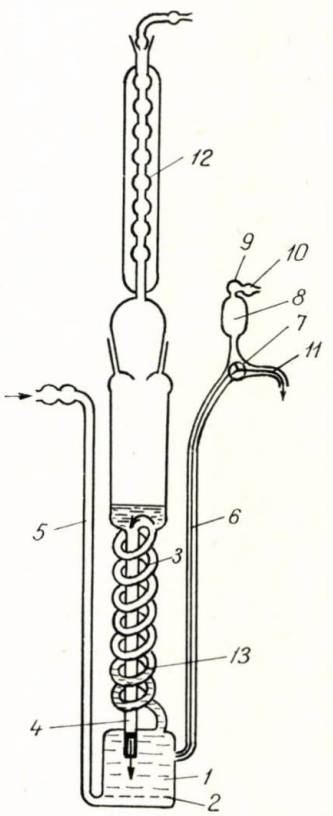


Fig. 1. Aparat de laborator pentru hidroperoxidarea cumenului în peliculă de lichid:

1 — rezervor; *2* — placă poroasă; *3* — spirală; *4* — tub de recirculare; *5* — tub pentru oxigen; *6* — capilară; *7* — robinet cu trei căi; *8* — vas pentru probă; *9* — dop gol cu orificiu pe margine; *10* — conductă laterală; *11* — capilară; *12* — refrigerent ascendent; *13* — reper pentru nivelul lichidului.

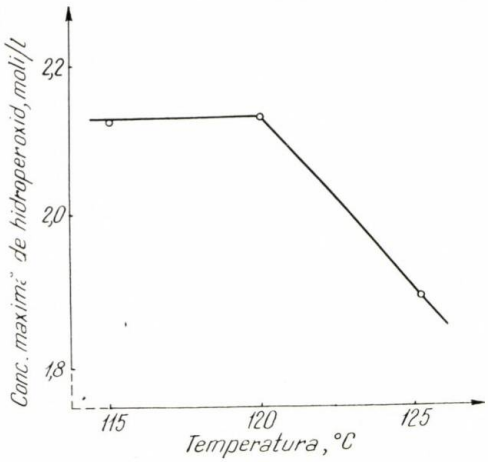


Fig. 2. Variația concentrației maxime de hidroperoxid de cumen, în funcție de temperatură.

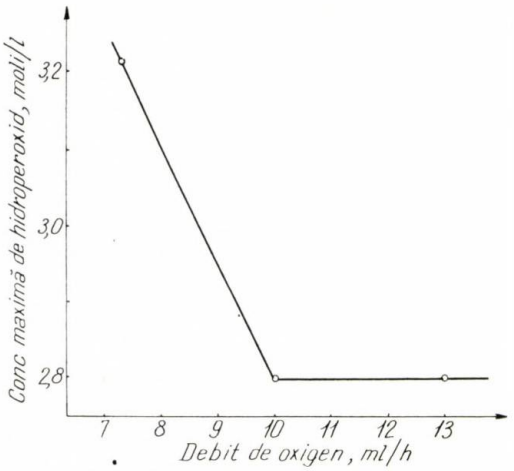


Fig. 3. Variația concentrației maxime de hidroperoxid de cumen, în funcție de debitul de oxigen [t = 125,5°C; concentrația inițială de hidroperoxid de cumen = 0,297 moli/l].

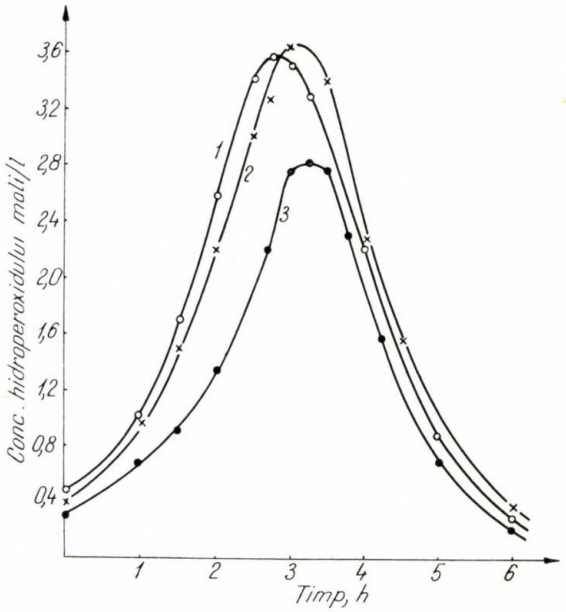


Fig. 4. Variația concentrației de hidroperoxid de cumen a probei, în funcție de timp, utilizînd diferite cantități de inițiator [t = 125,5°C; debitul de oxigen = 10 l/h]: *1* — 0,297 moli/l; *2* — 0,405 moli/l; *3* — 0,477 moli/l.

lichidului; tubul *5* pentru alimentarea oxigenului; dispozitivul pentru luarea probelor, format din capilarele *6* și *11;* robinetul cu trei căi *7;* vasul *8;* dopul gol *9* cu orificiu la margine și conducta laterală *10*. La partea superioară a aparatului se află refrigerentul ascendent *12*, dotat cu un tub cu clorură de calciu.

Rezervorul aparatului se umple cu cumen pînă la reperul *13* de pe spirală.

Aparatul funcționează în felul următor:

Oxigenul purificat, cu debit constant, pătrunde în aparatul de hidroperoxidare prin conducta *5* și placa poroasă *2*, barbotînd prin lichidul aflat în rezervorul *1*, după care intră în spirala *3* a aparatului, mișcînd, în direcție ascendentă, o anumită cantitate de lichid care va umecta pereții spiralei unde se va forma astfel o peliculă de lichid. Lichidul care rămîne în exces după formarea peliculei se evacuează din spirală pe la partea superioară a acesteia, de către curentul de gaz ascendent și se reintroduce în rezervorul *1* al aparatului, prin intermediul tubului de recirculare *4*. În felul acesta, se vor realiza recircularea continuă(agitarea) a fazei lichide și formarea continuă a peliculei de lichid, care duc la creșterea vitezei de hidroperoxidare și a concentrației maxime de hidroperoxid în proba de cumen luată în lucru.

Rezultatele experimentale

Hidroperoxidarea cumenului în peliculă de lichid s-a urmărit în mai multe serii de experiențe, studiindu-se influența diferiților parametri. Primul, a fost temperatura. S-a lucrat cu un debit de oxigen de 10 l/h. În figura 2 este ilustrată dependența concentrației maxime de hidroperoxid de cumen a probei de cumen luate în lucru de temperatura de regim. Astfel rezultă că pe măsură ce crește temperatura la peste 120°C concentrația maximă de hidroperoxid ce poate fi realizată scade.

Această constatare are o reală importanță practică, deoarece indică limita de temperatură care în condițiile unei eventuale fabricații nu este recomandabil să fie depășită, cu toate că prin creșterea ei viteza de hidroperoxidare crește rapid.

În continuare s-a urmărit influența pe care o are asupra hidroperoxidării cumenului debitul de oxigen. S-a lucrat la temperatura constantă de 125,5°C și cu o concentrație inițială de hidroperoxid de cumen de 0,297 moli/l. Rezultatele acestor experiențe sînt ilustrate în figura 3. Se observă că concentrația maximă de hidroperoxid realizată în cele trei experiențe variază între 2,8 și 3,2 moli/l. Deși concentrația maximă de hidroperoxid de cumen la un debit de oxigen mai mic are valori mai mari, totuși, în continuare s-a lucrat cu un debit de 10 l/h, deoarece aparatul de oxidare a funcționat astfel în condiții care au permis scoaterea mai multor probe din aparat, necesare urmăririi cineticii de reacție. La debite mai mici de oxigen, după scoaterea unui număr mai mare de probe, pelicula de lichid nu s-a format pe toată lungimea spiralei aparatului, care din acest motiv a funcționat necorespunzător. În schimb, dacă nu se urmărește cinetica procesului, debitele mai mici de oxigen pot fi aplicate fără nici o dificultate.

Se constată că, prin hidroperoxidarea probelor cu o concentrație inițială de hidroperoxid de cumen de 0,297 moli/l, viteza de hidroperoxidare crește (în comparație cu experiențele neinițiate) de la 0,434 la 0,966 moli. $l^{-1} \cdot h^{-1}$, iar concentrația maximă de hidroperoxid crește de la 1,8 la 2,8 moli/l, dacă temperatura este de 125,5°C. Aceste îmbunătățiri se datoresc nu numai inițiatorului folosit, ci, mai ales, metodei de hidroperoxidare în peliculă de lichid, după care s-a lucrat.

În continuare s-a studiat influența cantității de hidroperoxid de cumen folosite drept inițiator al reacției. S-a lucrat cu diferite concentrații inițiale de hidroperoxid de cumen, la 125,5°C. Rezultatele experimentale sînt ilustrate în graficul din figura 4, de unde reiese că concentrația maximă de hidroperoxid și viteza maximă de formare a hidroperoxidului se înregistrează în cazul în care concentrația hidroperoxidului de cumen ca inițiator este de 0,400—0,477 moli/l. În acest caz, concentrația maximă de hidroperoxid de cumen ce poate fi atinsă este de circa 3,5 moli/l și se realizează după 2,7—3 ore. Dacă se lucrează în aparat clasic, fără peliculă de lichid, concentrația maximă de hidroperoxid ce poate fi realizată este de numai 2,6 moli/l și se atinge abia după 5 ore. Din aceste date reiese avantajul pe care îl prezintă metoda de hidroperoxidare în peliculă de lichid, elaborată de autor, în comparație cu metodele clasice.

Deoarece în practica industrială hidroperoxidarea se conduce numai pînă la concentrații de circa 20—25%, factorul determinant nu este concentrația maximă realizabilă (care se situează în toate cazurile peste această valoare), ci viteza de hidroperoxidare. Din graficul din figura 4 reiese că aceasta este suficient de mare și în cazul folosirii unei concentrații inițiale de hidroperoxid de cumen de 0,297 moli/l. La viteze mai mari sistemul este greu controlabil și pot apărea dificultăți serioase în dirijarea procesului de fabricație.

În următoarea serie de experiențe s-a studiat procesul de hidroperoxidare la diferite temperaturi, aplicînd o concentrație inițială de hidroperoxid de cumen de 0,297 moli/l. Rezultatele obținute sînt ilustrate în graficul din figura 5. Se observă că, la temperatura de 110°C, viteza de reacție este mică chiar și în prezența inițiatorului (viteza maximă este de 0,5 $moli \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$).

În calitate de inițiatori au mai fost utilizați, în afară de hidroperoxidul de cumen, și alți hidroperoxizi. Rezultatele obținute sînt ilustrate în figura 6, în care apar curbele variației concentrației hidroperoxidului de cumen în funcție de timp, utilizînd ca inițiatori hidroperoxizii de terț-butil, de etilbenzen și de cumen, luați în aceeași concentrație inițială de 0,297 moli/l.

Se poate vedea că, deși viteza de reacție în cazul utilizării hidroperoxidului de terț-butil este mai mare, se obține totuși o concentrație maximă de hidroperoxid de cumen mai mică decît în cazul folosirii hidroperoxidului de cumen ca inițiator. Aceasta se datorește, probabil, faptului că hidroperoxidul de terț-butil este mai instabil din punct de vedere termic, descompunîndu-se mai ușor și dînd naștere la

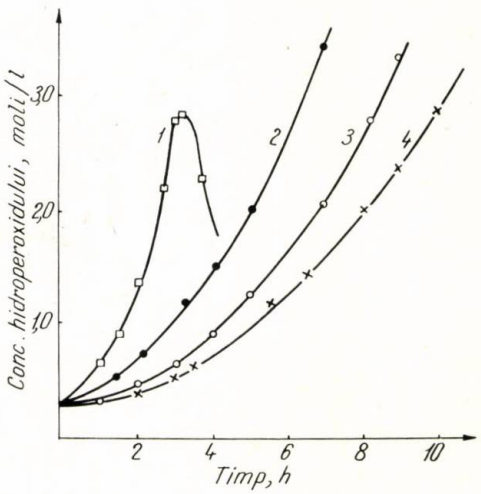


Fig. 5. Creșterea concentrației de hidroperoxid de cumen, în funcție de timp, la diferite temperaturi [concentrația inițiatorului: 0,297 moli/l]:
1 — 125,5°C; *2* — 120°C; *3* — 114°C; *4* — 110°C.

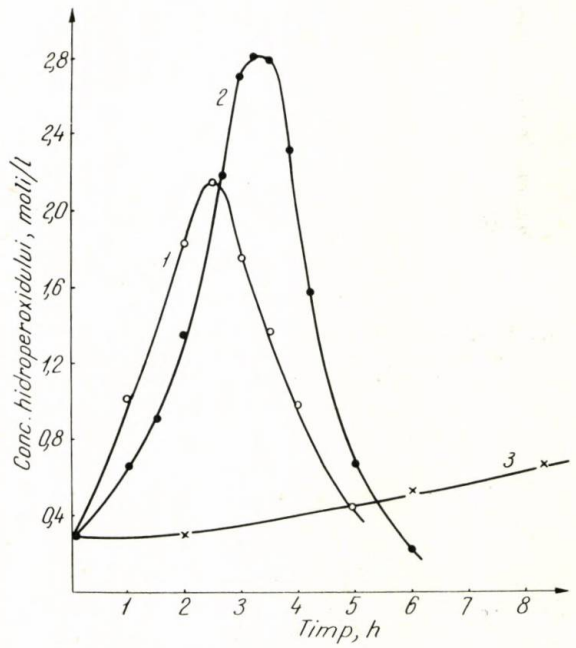


Fig. 6. Variația concentrației hidroperoxidului de cumen, în funcție de timpul de reacție, utilizînd diferiți inițiatori în cantitate de 0,297 moli/l:
1 — hidroperoxid de t-butil; *2* — hidroperoxid de cumen; *3* — hidroperoxid de etilbenzen.

produse care favorizează descompunerea. Hidroperoxidul de etilbenzen s-a dovedit a fi un inițiator nepotrivit pentru hidroperoxidarea cumenului.

Ultimul parametru studiat a fost concentrația în cumen a probelor luate în lucru. Drept inițiator s-a utilizat hidroperoxidul de cumen cu concentrația de 0,297 moli/l, iar ca solvent monoclorbenzenul. Rezultatele obținute în aceste experiențe sînt ilustrate în figura 7, de unde rezultă că, după cum era de așteptat, viteza maximă de reacție s-a înregistrat în cazul utilizării cumenului pur.

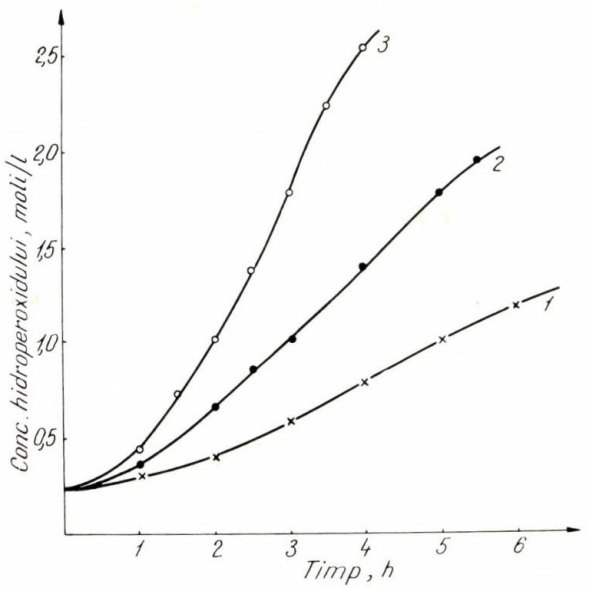


Fig. 7. Variația concentrației hidroperoxidului de cumen în funcție de timp, lucrînd cu diferite concentrații inițiale de cumen [t = 125,5°C; concentrația inițială de hidroperoxid de cumen = 0,297 moli/l]:
1 — 4,487 moli/l; *2* — 5,385 moli/l; *3* — 6,282 moli/l.

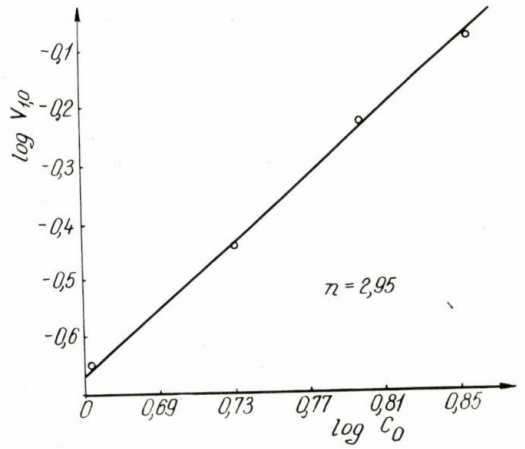


Fig. 8. Dependența dintre log $V_{1,0}$ și log C_0:
$V_{1,0}$ — viteza de hidroperoxidare în momentul în care concentrația probelor în hidroperoxid ajunge la valoarea de 1 mol/l;
C_0 — concentrația inițială a probei în cumen.

Pe baza rezultatelor experimentale prezentate, s-a trecut la calcularea unor mărimi legate de cinetica reacției. Mai întîi s-a încercat calcularea ordinului de reacție prin metoda vitezelor maxime, și anume: prin reprezentarea grafică a logaritmilor vitezelor maxime înregistrate în experiențele efectuate la diferite temperaturi (cu hidroperoxid de cumen ca inițiator) în funcție de logaritmii concentrațiilor inițiale, s-a calculat un ordin de reacție egal cu 5. Aceasta ne indică complexitatea procesului de hidroperoxidare în domeniul concentrațiilor mari de hidroperoxid de cumen, unde se ating vitezele maxime de reacție. Dacă în locul vitezelor maxime se iau în considerare vitezele atinse la diferite concentrații ale hidroperoxidului de cumen în proba supusă oxidării, atunci se obțin ordine care variază între 2 și 5. Un exemplu de astfel de calcul se dă în figura 8.

Energia de activare a procesului s-a calculat prin metoda grafică, reprezentînd logaritmii vitezelor înregistrate la concentrația probelor în hidroperoxid de 2 moli/l, în funcție de 1/T, și s-a obținut valoarea de 9,3 kcal (fig. 9).

Deoarece ordinul de reacție crește o dată cu durata de hidroperoxidare autorii au conchis că acest proces își păstrează caracterul autocatalitic pînă la concentrații mari de hidroperoxid și constanta de viteză globală a procesului poate fi dată prin următoarea relație;

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a+b} \cdot \ln \frac{a(b+x)}{b(a-x)}$$

unde:

a este concentrația cumenului;
b — concentrația inițiatorului (hidroperoxidul de cumen);
x — cantitatea de cumen transformată pînă la momentul t;
k — constanta globală a reacției de hidroperoxidare.

Valabilitatea relației s-a verificat prin liniarizarea curbelor cinetice, reprezentînd grafic valorile $\lg a(b+x)/b(a-x)$ în funcție de timpul de reacție. În urma reprezentării grafice s-au obținut drepte pentru un larg interval de concentrații de hidroperoxid (fig. 10).

În figura 11 se prezintă liniarizarea curbelor a două experiențe efectuate la aceeași temperatură de 125,5°C, cu același debit de oxigen de 10 l/h, s-au folosit în schimb diferite cantități de inițiator (hidroperoxid de cumen).

Din figura 11 reiese că, în urma liniarizării, se obțin drepte paralele, de unde se poate trage con-

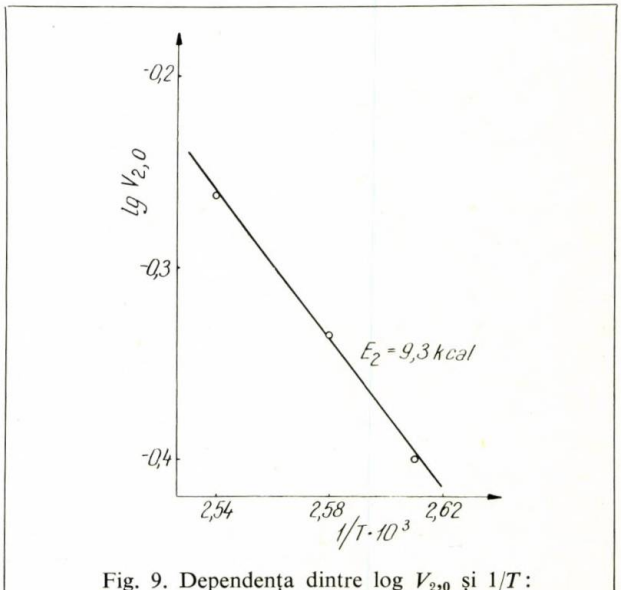


Fig. 9. Dependența dintre log $V_{2,0}$ și $1/T$:
$V_{2,0}$ — viteza de hidroperoxidare în momentul cînd conținutul în hidroperoxid al probei ajunge la valoarea de 2 moli/l.

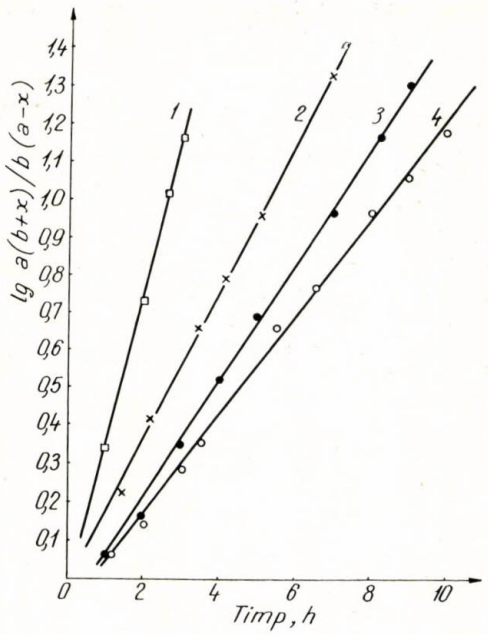


Fig. 10. Dependența dintre $\lg \frac{a(b+x)}{b(a-x)}$ și timpul de hidroperoxidare.

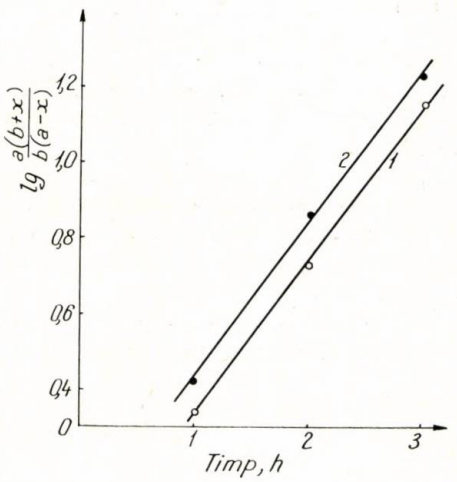


Fig. 11. Variația valorilor $\lg \frac{a(b+x)}{b(a-x)}$ în funcție de timpul de hidroperoxidare, lucrînd cu diferite cantități de inițiator:
1 — 0,297 moli/l; *2* — 0,405 moli/l.

cluzia că hidroperoxidarea cumenului în peliculă de lichid poate fi descrisă satisfăcător cu relația dată, chiar și în cazul cînd se utilizează diferite cantități de inițiator.

Dispunînd de valorile lui k pentru diferite temperaturi, s-a procedat la calcularea energiei de activare și prin metoda clasică, reprezentînd valorile $\lg k$ în funcție de 1/T (fig. 12).

Energia de activare calculată cu ajutorul graficului din figura 12 este egală cu 9,6 kcal. Diferența dintre energiile de activare determinate prin cele două metode indicate este de numai 0,3 kcal, ceea

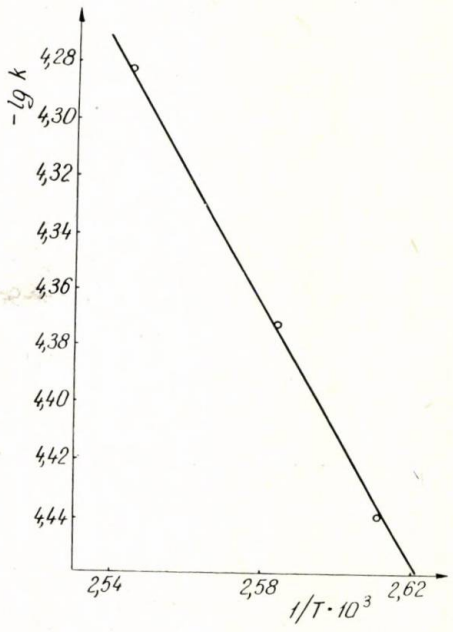


Fig. 12. Dependența dintre lg k și $1/T$.

ce demonstrează că cele două metode pot fi aplicate, deopotrivă, la calcularea energiei de activare a procesului de hidroperoxidare a cumenului în peliculă de lichid.

De menționat este faptul că valoarea obținută pentru energia de activare este în bună concordanță cu regula lui Polanyi, după care energia de activare a proceselor în care participă radicali liberi, care reacționează cu molecule asemănătoare lor, poate fi calculată cu următoarea formulă empirică:

$$E = 11{,}5 - a \cdot |q|,$$

unde a este o constantă caracteristică seriei omologe din care face parte substanța supusă hidroperoxidării, iar q este căldura de reacție a procesului.

S e m i o n o v arată că, în cazul oxidării hidrocarburilor în fază lichidă, valoarea lui a este în jur de 0,25, iar valoarea lui q poate fi apreciată din energiile legăturilor O—O hidroperoxidic (circa 90 kcal) și C—H din hidrocarbura care se oxidează. În cazul hidrocarburilor alchilaromatice aceasta variază între 75 și 80 kcal. Prin urmare, q = circa $-90 + 78 = -12$, iar $E = 11{,}5 - 0{,}25 \cdot 12 = 8{,}5$ kcal. Această metodă de calcul admite erori între 1 și 2 kcal.

Concluzii

În urma rezultatelor obținute la hidroperoxidarea cumenului prin metoda cu peliculă de lichid, se pot trage următoarele concluzii:

— hidroperoxidarea se produce cu viteză convenabilă din punct de vedere practic la 120—125°C. La temperaturi mai înalte, deși viteza de reacție crește încă, are loc o descompunere termică considerabilă a hidroperoxidului deja format;

— hidroperoxidarea poate fi inițiată în condiții bune cu hidroperoxidul de cumen, a cărui concentrație optimă variază între 0,300 și 0,400 moli/l;

— prin aplicarea metodei de hidroperoxidare a cumenului în peliculă de lichid, timpul necesar atingerii concentrației maxime de hidroperoxid se reduce cu 80—100% în comparație cu metodele clasice, deși concentrația maximă de hidroperoxid ce poate fi realizată prin noua metodă este cu circa 60% mai mare;

— hidroperoxidarea cumenului în peliculă de lichid are o energie de activare de circa 9,3 kcal;

— constanta globală de reacție poate fi dată pentru un larg interval de concentrații de hidroperoxid prin relația:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a+b} \cdot \ln \frac{a(b+x)}{b(a-x)}$$

Bibliografie

1. Karnojitzki, V. J., În: Chem. Ind., **93**, nr. 1, 1965, p. 56.
2. Hock, H. și Kropf, H. În: Angew. Chem., **69**, nr. 10, 1957, p. 313.
3. Hock, H. și Lang, S., În: Ber. dtsch. Chem. Ges., **77**, 1944, p. 257.
4. Melwille, H. W. și Richards, S. În: J. Chem. Soc., 1954, p. 944.
5. Armstrong, G. și Quin, D. În: J. Chem. Soc., 1950, p. 666.
6. Tolopko, D. K. În: Dokladî Akad. Nauk S.S.S.R., **104**, 1955, p. 101.
7. Mițkevici, N. I., Soroko, T. I. și Erofeev, B. V., În: Dokladî Akad. Nauk S.S.S.R., **111**, 1957, p. 103.
8. Moldavskij, B. L. și Belostotzkaia, I. L. În: Z. priklad. khim., **31**, 1958, p. 1 885.
9. Russell, G. A. În: J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 4 583.
10. Blanchard, H. S. În: J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 4 548.
11. Redoshkin, B. A. și Shushunov, V. A., În: Trudy po khim. i khim. tekhnol., **1**, 1961, p. 157, Gorkij.
12. Kruzhalov, B. D. și Sergeev, P. G., În: Khim. nauka i Prom., **1**, 1956, p. 287.
13. Nemtzov, M. S., Radchenko, I. I. și Fischer, L. S. În: Khim. nauka i Prom., **2**, 1957, p. 306.
14. Antonovskij, V. și Makaletz, B. În: Dokladî Akad. Nauk. S.S.S.R., **140**, 1961, p. 1 070.
15. Brodskij, A. În: Z. obshchei khim., **32**, 1962, p. 758.
16. Vodnár, I. și Costin, D., Studia Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, (sub tipar).
17. Vodnár, I., Brevet al Republicii Socialiste România, **57328**, 1969.
18. Vodnár, I., Brevet al Republicii Socialiste România, **60195**, 1969.
19. Vodnár, I. În: Rev. Chim., **20**, nr. 5, 1969, p. 291.

INDUSTRIA CHIMICĂ DIN R.D. GERMANĂ

Sectorul industriei chimice care cuprinde 326 000 de salariați, s-a dezvoltat de la crearea Republicii Democrate Germane într-un ritm rapid. Producția industrială globală a crescut în raport cu anul 1949 de 7 ori, realizîndu-se o creștere valorică de peste 19,65 miliarde mărci în 1970. Din această cifră, unitățile chimice socialiste care cuprind 295 800 de salariați au realizat peste 17,94 miliarde mărci. Prin aceasta ponderea chimiei în producția industrială globală din Republica Democrată Germană a crescut la 18,5 % în anul 1969.

Producția de fibre sintetice a crescut din 1950 pînă în 1969 de la 93 000 la aproape 204 000 t, iar materialele plastice și rășinile sintetice s-au produs în anul 1970 aproape de 4 ori mai mult decît acum 15 ani.

În industria chimică s-au făcut importante investiții. În anul 1969 această sumă s-a ridicat la 2,82 miliarde mărci. Aceasta reprezintă cu peste 19% mai mult decît în 1960. Fondul mediu al mijloacelor de bază s-a ridicat în această perioadă de la 17,2 miliarde mărci la 29,5 miliarde mărci. În prezent, în industria chimică, un număr redus de operatori deservesc instalații complexe și procese tehnologice cu o valoare a mijloacelor de bază de la 50 la 150 mil. mărci.

În Combinatul petrochimic-Schwend la instalația nr. III de distilare a țițeiului într-un singur schimb lucrează 6 operatori, deservind o instalație modernă cu o producție în valoare de 600 000 mărci. Pentru realizarea unei producții industriale globale în valoare de 1 000 mărci în anul 1955 erau necesare 57 ore, iar în anul 1970 numai 17 ore.

În decursul celor 21 ani de la crearea Republicii Democrate Germane industria de lacuri și vopsele a înregistrat o dezvoltare remarcabilă. În raport cu necesitățile economiei și prin ajutorul primit din partea Partidului Socialist Unit German și a guvernului se produc în acest modern sector al industriei chimice articole care dețin un rol important în numeroase ramuri ale economiei naționale.

Activitatea rodnică, desfășurată în cadrul acestui sector industrial își găsește expresia și în faptul că la ultimile ediții ale Tîrgului din Leipzig, mai multe produse au primit medalii de aur. Este vorba de următoarele produse:

— vopsele pentru corpuri de vase « telsys »;
— lacuri electroizolante pe bază de poliesteri;
— aurolacuri pentru cutii de conserve;
— grunduri solubile în apă;
— lacuri anticorosive și de ambutisare « telzinyl »,

Aceste produse de înaltă calitate ocupă o pondere însemnată la export atît prin livrări directe, cît și aplicate pe produse finite.

Pentru 1980 se prevede o mărire a sortimentului de vopseluri, în special, pe bază de materii prime chimice care corespund cerințelor tehnicii automate de finisaj. Ponderea vopselelor care conțin exclusiv materii prime naturale — în special uleiuri comestibile — va scade la mai puțin de 3% în timp ce producția vopselurilor miscibile cu apă vor crește în totalitatea lor cu peste 40%.

La Tîrgul de primăvară de la Leipzig 1971 au fost expuse ca și în anii precedenți, noi produse și sortimente precum și unele produse cu calități îmbunătățite. Ele au constituit o importantă bază pentru tranzacții comerciale care s-au încheiat.

P. Popescu, A. Buzaş, S. Şerban, V. Levinţa şi C. Făgărăşan

UN NOU PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA ETILAMINELOR DIN ACETONITRIL

I. Studiu de laborator privind obţinerea unui catalizator selectiv pentru monoetilamine

Necesarul de etilamine şi, îndeosebi, de monoetilamină pe plan intern a dus la căutarea unor metode economice de preparare a acesteia din materii prime mai ieftine decît cele cunoscute în procedeele clasice.

Apariţia unor cantităţi relativ mari de acetonitril, la obţinerea acrilonitrilului prin procedeul care utilizează ca materii prime propilena şi amoniacul [1—2], permite folosirea acestui produs secundar în obţinerea de etilamine prin hidrogenare catalitică.

Hidrogenarea catalitică a nitrililor saturaţi în fază lichidă decurge prin mecanism aldiminic [3—6] cu formarea unui amestec de amine primare, secundare, terţiare şi amoniac, conform următoarelor reacţii:

$$R-CN + H_2 \rightleftarrows R-CH=NH \quad (1)$$

$$R-CH=NH + H_2 \rightleftarrows R-CH_2-NH_2 \quad (2)$$

$$R-CH=NH + R-CH_2-NH_2 \rightleftarrows \rightleftarrows R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-NH-CH_2-R \quad (3)$$

$$R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-NH-CH_2-R + H_2 \rightleftarrows (R-CH_2)_2NH + NH_3 \quad (4)$$

$$(R-CH_2)_2NH + R-CH=NH \rightleftarrows (R-CH_2)_2N-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-R \quad (5)$$

$$(R-CH_2)_2N-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-R + H_2 \rightleftarrows (R-CH_2)_3N + NH_3 \quad (6)$$

În alte lucrări [7], se consideră că aminele secundare şi terţiare se formează direct din aminele primare:

$$2R-NH_2 \rightleftarrows R_2NH + NH_3 \quad (7)$$

$$R_2NH + RNH_2 \rightleftarrows R_3N + NH_3 \quad (8)$$

Pentru hidrogenarea în fază lichidă se folosesc catalizatori tipici, ca: nichel, cobalt, platină, paladiu cu sau fără suport [8]. Introducerea de amoniac sau de alte adaosuri cu caracter bazic în mediul de reacţie măreşte selectivitatea în obţinerea de amine primare, prin deplasarea echilibrelor reacţiilor 3—6 spre stînga. Literatura conţine îndeosebi date referitoare la hidrogenarea catalitică în fază lichidă a adiponitrilului, în scopul obţinerii de hexametilendiamină în prezenţa unor adaosuri bazice, ca: amoniac [9—11] sau hidroxizi alcalini [12].

De asemenea, se cunosc unele brevete referitoare la hidrogenarea nitrililor alifatici superiori C_8—C_{29} în prezenţă de amoniac [13—15] sau de hidroxizi alcalini [16] şi la hidrogenarea acetonitrilului în prezenţă de catalizatori pentacarbonil de fier şi tetracarbonil de nichel [17—18].

Partea experimentală

Lucrările de laborator au urmărit obţinerea unor catalizatori activi şi selectivi în procesul de hidrogenare a acetonitrilului la monoetilamină. Studiul activităţii catalizatorilor preparaţi s-a efectuat într-o microinstalaţie, a cărei schiţă este redată în figura 1. Hidrogenul se dozează prin rotametrul *1*, iar acetonitrilul cu ajutorul vasului Mariotte *8*. Amestecul hidrogen-acetonitril este condus la vaporizatorul *11*, apoi în bateria de microreactoare *14*, vasele de absorbţie *16*, rotametrele *17* şi se elimină în atmosferă. Cele şase microreactoare, cu diametrul interior de 7mm şi lungimea de 200 mm, sînt fixate prin turnare într-un bloc cilindric masiv de aluminiu, încălzit electric. La partea inferioară a fiecărui microreactor este montat un ştuţ pentru preluarea de probe pentru analiza cromatografică, care durează 5 min, astfel că la fiecare jumătate de oră se poate controla activitatea catalizatorului din fiecare reactor. Controlul distribuţiei reactanţilor la cele şase microreactoare se realizează cu rotametrele *17* (fig. 1), considerîndu-se că în condiţiile de lucru se poate neglija variaţia de volum din reacţie. Instalaţia permite testarea concomitentă a activităţii a şase catalizatori.

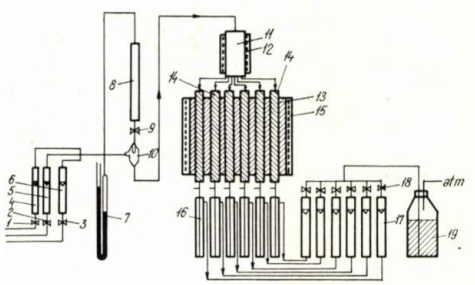


Fig. 1. Schema fluxului tehnologic în microinstalaţia de experimentare a catalizatorilor:

1—3 — ventile cu ac; *4* — rotametru hidrogen; *5* — rotametru azot; *6* — rotametru amoniac; *7* — manometru; *8* — vas dozare acetonitril; *9* — ventil cu ac; *10* — numărător de picături; *11* — vaporizator distribuitor; *12* — încălzire electrică vaporizator; *13* — bloc cilindric aluminiu; *14* — şase microreactoare cilindrice dispuse radial; *15* — încălzire electrică a blocului de aluminiu; *16* — vase de absorbţie cu apă; *17* — rotametre; *18* — ventile cu ac; *19* — vas absorbţie cu soluţie 10% H_2SO_4.

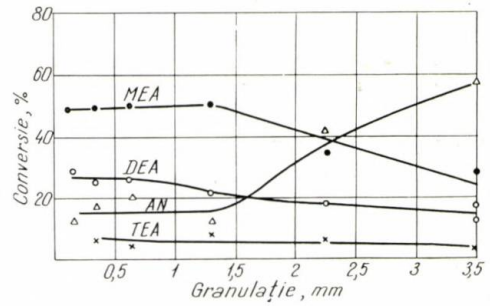


Fig. 2. Variația conversiei acetonitrilului la etilamine în funcție de dimensiunea medie a granulelor catalizatorului M_1 (50% Ni/Al_2O_3):

viteză volumetrică 44 000 h^{-1}; temperatura 160°C; raport molar $H_2 : CH_3CN = 12 : 1$.

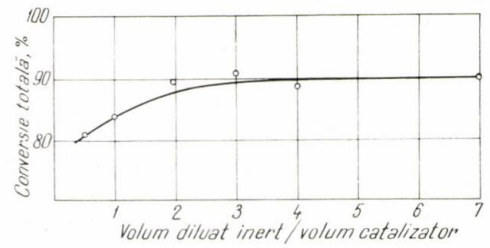


Fig. 3. Variația conversiei totale a acetonitrilului în funcție de gradul de diluție a catalizatorului cu sticlă granulată:

viteză volumetrică 44 000 h^{-1}; temperatura 160°C; raport molar $H_2 : CH_3CN = 12 : 1$; 1 ml. catalizator M_1 granulație 0,6—0,8 mm.

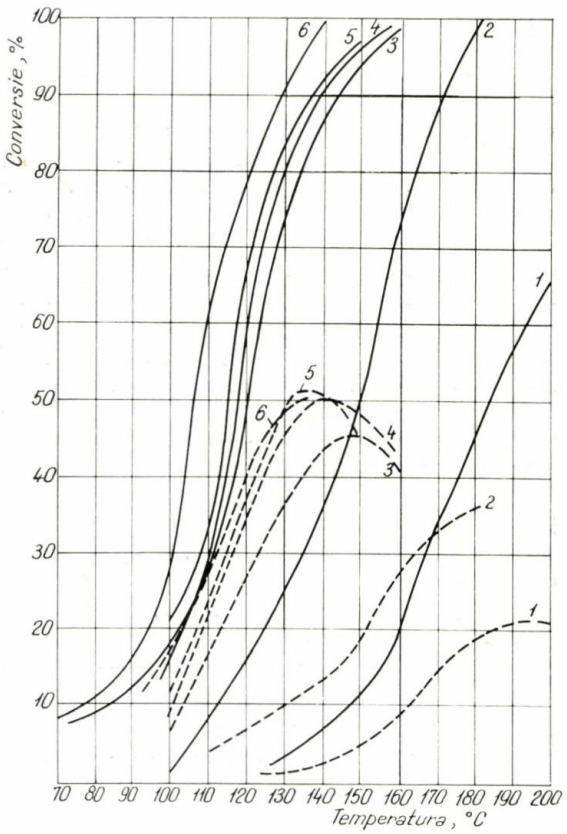


Fig. 4. Variația conversiei totale și a conversiei la monoetilamină pe catalizatori Ni/Al_2O_3 cu conținut variabil de nichel în funcție de temperatură:

viteză volumetrică 44 000 h^{-1}; raport molar $H_2 : CH_3CN = 12 : 1$; *1* — catalizator M_{110} 10% Ni/Al_2O_3; *2* — catalizator M_{120} 20% Ni/Al_2O_3; *3* — catalizator M_{170} 30% Ni/Al_2O_3; *4* — catalizator M_{140} 40% Ni/Al_2O_3; *5* — catalizator M_{150} 50% Ni/Al_2O_3; *6* — catalizator M_{160} 60% Ni/Al_2O_3.

În urma unor experimentări preliminare pentru determinarea parametrilor de testare, s-a observat că la raporturi molare hidrogen: acetonitril mai mici decît 10 : 1 apar fenomene de dezactivare a catalizatorilor, prin formarea pe suprafața lor a unor polimeri superiori. Activitatea revine prin încălzire la 400°C în curent de hidrogen. Pentru evitarea acestor fenomene, experimentările s-au efectuat la raport molar hidrogen: acetonitril egal cu 12 : 1, variindu-se viteza volumetrică și temperatura.

Pentru găsirea condițiilor în care se elimină factorii de difuziune s-a experimentat catalizatorul M_1 conținînd 50% Ni/Al_2O_3, la diferite granulații (fig. 2). Se constată că, la granulații ale catalizatorului mai mici de 1 mm, activitatea se menține constantă, și, deci, în acest domeniu se produce o contactare bună a reactanților cu catalizatorul. Pentru eliminarea efectelor difuziunii longitudinale s-a experimentat același catalizator M_1 de granulație 0,6—0,8 mm, diluat cu diferite cantități de sticlă razoterm, de aceeași granulație.

Din datele prezentate în figura 3 rezultă că la conversii mari și viteză volumetrică 44 000 h^{-1} eliminarea factorilor de difuziune longitudinală se realizează începînd de la un raport în volume sticlă/catalizator egal cu 3. În urma acestor experimentări toți catalizatorii experimentați ulterior au fost aduși la granulația 0,6—0,8 mm și diluați cu 5 părți sticlă razoterm de aceeași granulație la o parte de catalizator.

A. *Catalizatori preparați prin coprecipitare*

O serie de experimentări preliminare pentru alegerea suportului și a fazei active a dus la rezultate promițătoare pentru catalizatorii de nichel suportați pe oxid de aluminiu. Acești catalizatori se prepară prin dizolvarea aluminei produsă la Oradea în hidroxid de sodiu și coprecipitarea cu soluție de azotat de nichel, urmată de neutralizare, filtrare și spălare pe filtru, pînă la un conținut de sodiu în apele de spălare sub 0,01%. Precipitatul se usucă apoi la etuvă 24 de ore la 110°C și se calcinează 12 ore la 400°C. Reducerea catalizatorului se face în instalația de sinteză.

Activitatea și selectivitatea catalizatorilor de tip Ni/Al_2O_3 depind în mare măsură de conținutul lor în nichel. Din figura 4, unde s-a prezentat variația conversiei totale și a conversiei la monoetilamină în funcție de temperatură, pentru o serie de șase catalizatori cu conținut variabil de nichel, se observă că la creșterea conținutului de nichel scade temperatura de lucru a catalizatorilor și crește selectivitatea în obținerea de monoetilamină. De asemenea se constată că la ridicarea temperaturii în domeniul transformării complete a acetonitrilului scade brusc selectivitatea în obținerea de monoetilamină, fapt ce se datorește măririi vitezei de transformare a monoetilaminei în dietilamină și trietilamină.

Conversia maximă a acetonitrilului la monoetilamină este de 50% pentru catalizatorii din această serie în condițiile experienței. Pentru mărirea selectivității în obținerea de monoetilamină s-au făcut încercări de inhibare a reacțiilor secundare, prin introducerea de amoniac în curentul de gaze. S-a constatat că, contrar datelor din literatura de spe-

Tabela 1

ACTIVITATEA CATALIZATORILOR 50% Ni/Al_2O_3 CU ADAOSURI DE 6% OXID DE SODIU PRIN DIFERITE PROCEDEE. VITEZA VOLUMETRICĂ 6 500 h^{-1}; RAPORT MOLAR H_2: CH_3CN = 12: 1

Catalizator	Temperatura, °C	MEA, %	DEA, %	TEA, %	AN, %	Selectivitatea în monoetilamină, %
M_2	50	51	29	20	—	51
M_{21}	50	50	29	20	1	50
M_{22}	150	66	25	4	5	69,5

Tabela 2

ACTIVITATEA CATALIZATORILOR Ni/Al_2O_3 CU ADAOSURI DE DIFERITE CANTITĂȚI DE AZOTAT DE SODIU. VITEZA VOLUMETRICĂ 6 500 h^{-1}

Catalizator	$NaNO_3$	Temperatura, °C	MEA, %	DEA, %	TEA, %	AN, %	Selectivitatea MEA, %
M_{300}	0	50	50	28	22	—	50
M_{304}	4	50	63	31	6	—	63
M_{306}	6	100	65	28	5	2	70
M_{308}	8	150	80	10	—	10	89
M_{310}	10	150	82	4	—	14	95

Tabela 3

ACTIVITATEA CATALIZATORILOR 70% Ni/Al_2O_3 CU ADAOSURI ALCALINE (0,047 ECHIV. g/100 g. CATALIZATOR). VITEZĂ VOLUMETRICĂ 44 000 h^{-1}, RAPORT MOLAR H_2: CH_3CN = 12: 1

Catalizator	Adaos alcalin	Temperatura, °C	MEA, %	DEA, %	TEA, %	AN, %
M_{1701}	—	110	72	26	2	—
M_{1701}	$NaNO_3$	110	91	9	—	—
M_{1702}	NaOH	110	91	9	—	—
M_{1703}	Na_2CO_3	110	88	9	3	—
M_{1704}	LiOH	165	75	22	1	2
M_{1705}	KOH	130	92	5	2	1

cialitate referitoare la reacția în fază lichidă, selectivitatea rămîne aceeași, scăzînd în schimb, în mod reversibil, activitatea catalizatorilor. Deoarece dietilamina și trietilamina se formează din monoetilamină prin reacții consecutive pe suprafața catalizatorului, micșorarea timpului de contact al monoetilaminei cu catalizatorul trebuie să ducă la inhibarea acestor reacții și la mărirea selectivității procesului.

Mărirea excesivă a vitezei volumetrice are ca rezultat mărirea selectivității în obținerea de monoetilamină, însă micșorează gradul de transformare al acetonitrilului. Considerînd că monoetilamina se adsoarbe pe centrii acizi ai catalizatorilor, apare posibilitatea de micșorare a timpului mediu de adsorbție a ei pe catalizatori, prin neutralizarea aciditătii acestora.

Pentru verificarea acestor ipoteze s-a preparat catalizatorul M_2 cu un conținut de 50% nichel pe suport de alumină. După faza de uscare s-a împărțit catalizatorul în trei porțiuni, dintre care una a fost supusă mojarării îndelungate împreună cu o cantitate de azotat de sodiu corespunzătoare unui conținut de 6% Na_2O în catalizatorul finit. O parte din catalizatorul M_2 a fost umectată și mojarată pînă la formarea unei paste, apoi a fost supusă la același tratament termic, observîndu-se în timpul reducerii descompunerea azotatului de sodiu. Rezultatele experimentărilor sînt redate în tabela 1.

Se constată lipsa influenței adaosului de azotat de sodiu, prin amestecarea mecanică a fazei uscate, asupra activității catalizatorului M_{21} și mărirea apreciabilă a selectivității în obținerea de monoetilamină la catalizatorul M_{22}, care a fost umectat în prealabil.

Studiul influenței cantității de azotat de sodiu asupra activității catalitice a arătat că există o corelare între selectivitatea și conținutul de oxid de sodiu în catalizatorul finit (tabela 2).

Efectul de modificare a selectivității depinde în unele cazuri de natura adaosului alcalin. În tabela 3 se prezintă rezultatele experimentării unei serii de catalizatori cu un conținut de 70% Ni/Al_2O_3 și adaosuri alcaline corespunzătoare la $4{,}7 \cdot 10^{-2}$ echivalenți g metal alcalin/100 g catalizator. Din tabelă se constată că adaosurile de sodiu și potasiu au practic același efect asupra activității catalizatorilor, în timp ce sărurile de litiu micșorează activitatea catalizatorilor, fără a afecta selectivitatea în obținerea de monoetilamină.

B. *Catalizatori preparați prin impregnare*

Prepararea s-a făcut prin impregnarea unui suport de oxid de aluminiu tabletat din soluții de azotați ai nichelului și cobaltului. Studiul influenței diferiților suporți asupra activității catalizatorilor preparați a arătat, ca și în cazul catalizatorilor preparați prin coprecipitare, că suportul de alumină conferă catalizatorilor activitate maximă (tabela 4).

Pentru compararea activității cobaltului și nichelului în cazul acestor catalizatori, s-a preparat o serie de catalizatori de cobalt, nichel și din amestecul acestor elemente suportați pe alumosilice. Experimentarea acestor catalizatori a arătat (tabela 5) că, spre deosebire de hidrogenarea nitrililor în fază omogenă, unde cobaltul este activ și selectiv în obținerea de amine primare [10], în fază eterogenă cobaltul este complet inactiv.

De asemenea, acoperirea stratului de nichel de la prima impregnare cu un strat de cobalt duce la dezactivarea aproape totală a catalizatorului M_{53}. La impregnare concomitentă cu azotați de nichel și cobalt sau la impregnare cu azotat de cobalt și apoi cu azotat de nichel se obțin catalizatori activi.

Ca și în cazul catalizatorilor preparați prin coprecipitare, activitatea și selectivitatea catalizatorilor preparați prin impregnare cresc în funcție de conținutul în nichel. Din figura 5, în care s-a reprezentat variația compoziției amestecului de reacție în funcție de conținutul în nichel al catalizatorilor, rezultă că, începînd de la concentrații de aproximativ 20% nichel, activitatea și selectivitatea catalizatorilor rămîn practic neschimbate.

Studiul influenței adaosurilor alcaline asupra activității și selectivității acestor catalizatori s-a făcut prin impregnarea din soluții de carbonat de sodiu de diverse concentrații a unui catalizator cu un

Tabela 4

ACTIVITATEA CATALIZATORILOR DE NICHEL PREPARAȚI PRIN IMPREGNARE PE DIFERITE SUPORTURI. VITEZA VOLUMETRICĂ 44 000 h^{-1} RAPORT MOLAR H_2:CH_3CN = 12:1

Catalizator	Suport	Ni, %	Temperatură, °C	MEA, %	DEA, %	TEA, %	AN, %	C_2H_6, %	Observații
M_{41}	Sită moleculară	14	180	22	10	—	68	—	dezactivare
M_{42}	Caolin	18	180	22	13	—	65	—	dezactivare
M_{43}	Magnezită +23% caolin	13,8	180	29	1	—	70	—	dezactivare
M_{44}	Alumosilice 13% Al_2O_3	15,2	180	22	39	32	7	—	
M_{45}	Bentonită	15	180	36	34	11	17	2	dezactivare
M_{46}	γ-Al_2O_3	13,8	180	28	38	8	—	26	
	γ-Al_2O_3	13,8	140	42	47	3	—	8	

Tabela 5

ACTIVITATEA CATALIZATORILOR DE NICHEL ȘI COBALT PREPARAȚI PRIN IMPREGNARE PE SUPORT DE ALUMOSILICE. VITEZA VOLUMETRICĂ 44 000 h^{-1}; RAPORT MOLAR H_2: CH_3CN = 12: 1, TEMPERATURA 185°C

Catalizator	Mod de preparare	Fază activă, %	MEA, %	DEA, %	TEA, %	AN, %	C_2H_6, %
M_{51}	2 impregnări cu $Ni(NO_3)_2$	15	27	41	29	—	3
M_{52}	2 impregnări cu $Co(NO_3)_2$	16	—	—	—	100	—
M_{53}	1 impregnare cu $Ni(NO_3)_2$ și 1 impregnare cu $Co(NO_3)_2$	Ni = 11 Co = 17	3	3	4	90	—
M_{54}	1 impregnare cu $Co(NO_3)_2$ și 1 impregnare cu $Ni(NO_3)_2$	Co = 6 Ni = 11	27	33	17	19	4
M_{55}	2 impregnări din amestec de $Co(NO_3)_2$ și $Ni(NO_3)_2$	Ni = 12 Co = 8	30	43	23	—	4

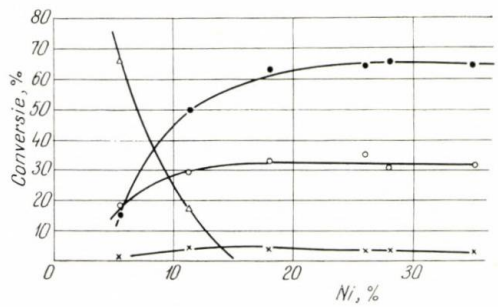


Fig. 5. Variația conversiei acetonitrilului la etilamine în funcție de conținutul în nichel al catalizatorilor preparați prin impregnare pe suport de aluminiu: viteză volumetrică 44 000 h^{-1}; raport molar H_2: CH_3CN = 12: 1; temperatura 150°C.

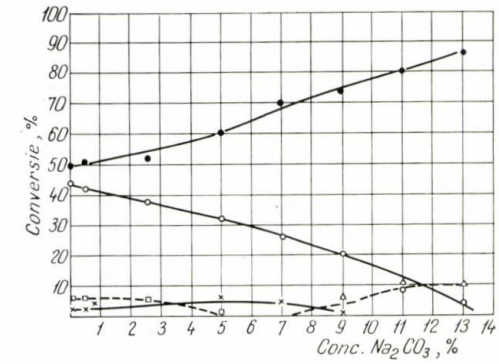


Fig. 6. Variația conversiei acetonitrilului la etilamine în funcție de concentrația soluției de carbonat de sodiu: viteză volumetrică 44 000 h^{-1}; raport molar H_2: CH_3CN = 12: 1, temperatura 150°C.

conținut de 12% Ni/Al_2O_3. S-a obținut o creștere continuă a selectivității în obținerea de monoetilamină în funcție de concentrația soluției de impregnare (fig. 6).

Interpretarea rezultatelor

Studiul catalizatorilor pentru hidrogenarea acetonitrilului la etilamine a arătat influența deosebită pe care o au adaosurile cu caracter alcalin în mărirea selectivității în monoetilamină. Faptul că aceste adaosuri măresc selectivitatea catalizatorilor preparați prin impregnare arată că acest fenomen nu se datorește unor modificări structurale, deoarece structura acestor catalizatori a fost formată prin calcinare, înainte de introducerea adaosului.

Experimentarea catalizatorilor M_2, M_{21} și M_{22} (tabela 1) a arătat că modificarea selectivității catalizatorilor prin introducere de adaosuri alcaline este legată de posibilitatea de migrare a ionilor alcalini pe suprafața catalizatorilor, cu adsorbția lor ireversibilă pe centrii acizi ai acestora.

Efectul modificator poate fi rezultatul măririi vitezei de desorbție a monoetilaminei de pe suprafața catalizatorilor, conducînd la inhibarea reacțiilor secundare cu participarea monoetilaminei. Introducerea de adaosuri alcaline duce la o micșorare selectivă a timpului de contact al monoetilaminei cu catalizatorul.

Mărirea vitezei volumetrice are același efect de micșorare a timpului de contact pentru monoetilamină și acetonitril, conducînd la mărirea selectivității în obținerea de monoetilamină, cu scăderea concomitentă a activității catalitice.

Din analiza rezultatelor experimentărilor rezultă că şi introducerea adaosurilor cu caracter alcalin are un efect moderator, însă efectul de mărire a selectivităţii este predominant.

Din acest punct de vedere, influenţa modificatoare a adaosurilor alcaline s-ar putea explica prin blocarea celor mai activi centri ai catalizatorului, pe care se produc atît reacţii de hidrogenare, cît şi reacţii de formare a dietilaminei şi trietilaminei.

Concluzii

Studiul de laborator a arătat posibilitatea realizării hidrogenării catalitice a acetonitrilului la etilamine, în fază de vapori pe catalizatori de nichel pe suport.

De asemenea s-a realizat reglarea selectivităţii catalizatorilor folosiţi prin introducerea de adaosuri modificatoare cu caracter alcalin. Rezultatele obţinute permit realizarea unui procedeu industrial [19] de obţinere a etilaminelor din acetonitril.

Bibliografie

1. Callahon, J. L., Graselli, R. K., Milberger, E. C. şi Strecker, H. A. În: I.C.E.C. Prod. Res. Develop., **9**, nr. 2, 1970, p. 134.
2. Heyner, E. şi Seapoth, H. În: Chem. Tech. (Berlin), **21**, nr. 5, 1969, p. 301.
3. Fritzsche, G. şi Wingenter, K. În: Chem. Tech. Berlin, **19**, nr. 2, 1967, p. 97.
4. Freidlin, L. H., Sladkova, T. A. şi Englina, F. G., În Kinetika i kataliz, **3**, nr. 3, 1962, p. 417.
5. Freidlin, L. H. şi Sladkova, T. A. Izv. Akad. Nauk. SSSR. Otd. Khim. Nauk, nr. 2, 1962, p. 336.
6. Freidlin, L. H. şi Sladkova, T. A. În: Usp. Khim. **33**, nr. 6, 1964, p. 664.
7. Melvin, I. A. Industrial Organic Nitrogen Compounds. Acs. Monograph. nr. 150. Reinhold Publishing Corp. New York—London 1961.
8. Greenfield, H. În: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **6**, nr. 2, 1967, p. 142.
9. * * * Nitto Chemical Industry Ltd. Brevet Japonez nr. 23157, 31.10.1963 Chem. Abstr., **60**, nr. 3, 1964, 2755 g.
10. Polkovnikov, B. D., Freidlin, L. H. şi Balandin, A. A. În: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd, Him. Nauk ,nr. 8, 1959, p. 1 488.
11. Mosckhin, P. A., Preobrajenskaia, E. A. şi Perţov, L. D. În: Khim. Prom. nr. 7, 1958, p. 399.
12. * * * Toyo Rayon Co. Ltd. Brevet Japonez nr. 21353, 14.10.1963, Chem. Abstr. **60**, nr. 3, 1964, 2756 f.
13. * * * Armour Chemical Industries Ltd. Brevet englez 952629, 18.03.1964 Chem. Abstr., **61**, nr. 2, 1964, 1756 g.
14. * * * Armour & Co. Brevet german 1190949, 15.04.1965. Chem. Abstr. **63**, nr. 7, 1965, 8197 g.
15. Unilever, N. V. Brevet Belgian 635132, 18.11.1963. Chem. Abstr. **61**, nr. 9, 1964, 10595 a.
16. * * * Armour & Co. Brevet Englez 773432, 21.04.1957. Chem. Abstr. **51**, nr. 19, 1957, 14.785 d.
17. * * * Hercules Powder Co. Brevet american 3152184, 06.10.1964. Chem. Abstr. **62**, nr. 1, 1965, 427 g.
18. * * * Sugai Chemical Industry Co., Ltd. Brevet Japonez 23146, 31.10.1963 Chem. Abstr, **60**, nr. 3, 2755 g.
19. * * * Inst. Chimigaz. Brevet R.S.R., nr. 59.115, 29.07.1969.

RECENZIE

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Achte völlig neubearbeitete Auflage, Tantal, Teil B 2 (Manualul lui Gmelin de Chimie anorganică, ediţia a 8-a complet prelucrată, Tantal, partea B2). Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr, 1971, XXVI + 383 p., cu 185 fig., format 250 × 175 mm

Recent a apărut din ediţia a 8-a a Enciclopediei lui Gmelin, un volum destinat tantalului, elementul cu nr. 50 din sistemul lui Gmelin. În 1969 au apărut partea A în două volume cu referiri la element, iar în 1970 a apărut primul volum din partea B, în care sînt descrise, conform sistematicii lui Gmelin, sisteme şi combinaţiile începînd cu gazele rare pînă la cele cu bismut.

Volumul Tantal B2 începe cu aliaje binare şi multicomponente ale tantalului, dintre care multe se caracterizează prin puncte de topire ridicate, rezistenţă bună şi stabilitate faţă de oxidanţi la temperaturi mari, cum şi faţă de acizi. În cazul aliajelor cu titan şi cu niobiu sînt date indicaţii preţioase şi cu privire la supraconductibilitate.

După prezentarea aliajelor binare şi multicomponente ale tantalului cu elementele 20—49 din sistemul lui Gmelin (metalele alcaline, beriliu, metale alcalino-pămîntoase, zinc, mercur, aluminiu, galiu, indiu, scandiu, ytriu, lantanide, titan, zirconiu, hafniu, toriu, germaniu, staniu, plumb, vanadiu, niobiu), sînt tratate într-un capitol mai mare compuşii tantal-metal — oxigen, care prezintă mare interes, datorită proprietăţilor lor electrice şi optice. În capitolele finale sînt trataţi alţi compuşi tantal — metal — nemetal săruri de tantal ale unor acizi organici şi combinaţii complexe, cu liganzi organici inclusiv unele combinaţii carbonilice şi compuşi organo-metalici ai tantalului. Comun celorlalte volume sînt tabla de materie şi în limba engleză, precum şi marginalele, în limba engleză, din text. Bibliografia este completă pînă la sfîrşitul anului 1967, dar, în multe cazuri este indicată pînă la mijlocul anului 1970.

Şi acest volum reprezintă o serioasă sursă de documentare atît prin conţinut, cît şi prin indicaţii bibliografice.

★ ★ ★ CRONICĂ ★ ★ ★

SESIUNE DE COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE A ICCF, București, aprilie 1971

În zilele de 23 și 24 aprilie 1971 a avut loc în cinstea semicentenarului Partidului Comunist Român, în noua clădire a Institutului de cercetări chimico-farmaceutice din București, o sesiune festivă de comunicări științifice, organizată de Consiliul științific al I.C.C.F.

Sesiunea a prilejuit cunoașterea recentelor realizări ale colectivului institutului, legate de sarcinile planului de dezvoltare a industriei de medicamente, biostimulatori, reactivi și coloranți.

Alături de cercetători ai institutului au participat numeroși invitați, specialiști din uzinele de medicamente și coloranți, delegați ai ICSMCF, ai Laboratorului central pentru controlul medicamentului de uz veterinar, institutului pentru vaccinuri și biopreparate, ai Direcției generale farmaceutice și a aparaturii medicale din Ministerul Sănătății, ai Centrului de documentare al Ministerului Industriei Chimice, ai IPROSIN și ai catedrelor de specialitate din institutele de învățămînt superior.

La sesiune a participat farm. ing. Bucur Filip, directorul general al Centralei industriale de medicamente și coloranți.

În cuvîntul de deschidere, ing. I. Velea, directorul adjunct științific al I.C.C.F., a subliniat aportul cercetării tehnologice efectuate în cadrul institutului în perioada 1955—1970, concretizat în elaborarea tehnologiilor pentru: 129 de produse de sinteză și biostimulatori, 7 produse de extracție din glande și plante, 545 de produse galenice, 42 de sortimente de reactivi, 2 teme aplicare coloranți, 5 lucrări de inginerie chimică.

Pe baza tehnologiilor elaborate s-a industrializat prepararea unor medicamente din diferite grupe terapeutice: antibiotice, sulfamide, hormoni, vitamine, cardiotonice, tuberculostatice, antinevralgice, antireumatice, neuroleptice, diuretice, tonice, biostimulatoare.

Pentru asigurarea unui ritm mediu anual de creștere de 17% prevăzut în cincinalul 1971—1975 pentru industria de medicamente, biostimulatori și coloranți, institutului îi revine sarcina de a realiza 89 de tehnologii de substanțe medicamentoase, 113 tehnologii de condiționare, 25 de tehnologii pentru biostimulatori, 81 tehnologii pentru reactivi, 10 tehnologii de intermediari.

În încheiere, ing. I. Velea a accentuat importanța colaborării între I.C.C.F. și uzinele de medicamente și coloranți beneficiare, ICSMCF, IPROSIN etc., în vederea realizării sarcinilor existente.

Lucrările sesiunii s-au desfășurat pe 6 secții, și anume:

— chimia și tehnologia medicamentelor;
— coloristică aplicativă;
— sinteze de reactivi ;
— analiza medicamentelor ;
— tehnică farmaceutică ;
— farmacodinamie.

Lucrările prezentate de cercetători, de o deosebită importanță aplicativă și de un înalt nivel științific, au fost apreciate pentru conținut și claritate în prezentarea și interpretarea datelor experimentale.

În cadrul secției de Chimia și tehnologia medicamentelor, de un deosebit interes s-au bucurat lucrările legate de sinteza unor medicamente noi, cu perspective de industrializare, ca: „Sinteza *n*-butilamidei acidului 4-clorsalicilic", „Sinteza unor sulfamide heterociclice retard", „Sinteza acidului nalidixic" alături de lucrări de biosinteză și fitochimie: „Selecția de tulpini înalt-productive pentru obținerea acidului L-glutamic", „Fermentația semicontinuă pentru obținerea streptomicinei și vitaminei B 12" și „Prepararea acidului lizergic prin hidroliza alcaloizilor din Claviceps Purpurea". Lucrările au tratat aspecte bazate pe tehnologii originale și utilizarea unor materii prime indigene.

Lucrările de coloristică aplicativă, dintre care se menționează „Complexarea coloranților acizi cromatabili cu crom în stare născîndă" și „Limitele stoichiometriei la aplicarea coloranților cationici pe fibre poliacrilonitrilice" au îmbinat aspecte ale cercetării aplicative cu cercetarea teoretică.

Caractere originale au prezentat lucrările susținute de secțiile „Analiza medicamentelor" și „Reactivi", dintre care se citează „Determinarea cantitativă a unor antibiotice din unguente și suspensii", „Aspecte analitice pentru controlul medicamentelor sub formă de „spray" „și" 2,2′-dipiridilul de calitate reactiv". Au fost expuse metode moderne de analiză, implicînd utilizarea simultană a cromatografiei, spectroscopiei în IR și UV etc.

În programul secțiilor „Tehnică farmaceutică" și „Farmacodinamie" au fost tratate teme privind: „Siliconii în tehnica farmaceutică", „Forme farmaceutice efervescente", „Depirogenarea 2,6-dimetoxifenilpenicilinei sodice" și „Determinarea limitelor terapeutice a produselor hepatoprotectoare în experimentul farmacologic", lucrări remarcate prin originalitate și aplicabilitate industrială.

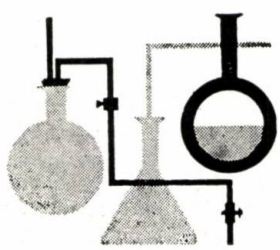
Referatele de ansamblu prezentate, dintre care se menționează „Cercetări de noi medicamente veterinare și biosuplimente în preocupările I.C.C.F." și „Problemele de inginerie chimico-farmaceutică în dezvoltarea industriei de medicamente" au abordat o tematică amplă și complexă, de actualitate și importanță economică pentru industria de medicamente. Ingineria chimico-farmaceutică — direcție de cercetare științifică recent inițiată în institut — este concepută ca ramură independentă a ingineriei chimice, ca știință și tehnică a operațiilor și proceselor unitare întîlnite la fabricarea medicamentelor. Au fost prezentate cîteva dintre lucrările de inginerie chimico-farmaceutică efectuate în institut: fermentator orizontal, extractor neadiabatic solid-lichid, valve de pulverizare „spray", drageor cu parametri tehnologici variabili etc.

Prezența unor cadre didactice și specialiști cu activitate de prestigiu în cercetare au asigurat ședințelor de lucru un conținut științific înalt și principialitate în aprecierea lucrărilor prezentate.

Invitații au vizitat noua clădire a institutului, laboratoarele, stațiile-pilot, precum și expoziția consacrată recentelor realizări ale I.C.C.F. pe linia introducerii de noi tehnologii în sinteza medicamentelor.

Sesiunea a prilejuit un larg schimb de experiență între specialiștii din fabrici, laboratoare și institute de cercetări, remarcîndu-se preocuparea comună în vederea valorificării rapide a rezultatelor obținute în laborator și pilot la scară industrială.

În încheierea acestei sesiuni omagiale, a fost adresată o telegramă Comitetului Central al Partidului Comunist Român, în care colectivul I.C.C.F., urmînd indicațiile conducerii partidului și ale tovarășului Nicolae Ceaușescu, se angajează să depună un efort sporit pentru ridicarea nivelului științific al lucrărilor, să asigure industria de medicamente cu tehnologii la nivelul tehnicii mondiale și să contribuie activ la diversificarea sortimentului de medicamente pentru o cît mai bună îngrijire a sănătății poporului nostru.



C. Călin şi Sorela Rosenberg

ASPECTE ALE COMPORTĂRII UNOR COLORANŢI REACTIVI SUB ACŢIUNEA LUMINII

Primele tipuri de coloranţi reactivi apărute în jurul anului 1956 s-au dezvoltat rapid, cunoscînd o răspîndire din ce în ce mai largă, datorită, printre altele, faptului că se pretează foarte bine aplicării în procesele continue de vopsire. În plus, printr-o aplicare corectă, legătura covalentă asigură rezistenţe bune la tratamente umede şi la lumină.

Aspectul rezistenţei legăturii covalente a colorantului cu fibra a pus probleme noi, atît în cercetare, cît şi în aplicare. Şi dacă, comportarea ei la tratamente umede a fost intens urmărită atît de producători, cît şi de aplicatori, aspectul rezistenţei ei la lumină este mai puţin cunoscut. Acest fapt i-a determinat pe autori să urmărească mai îndeaproape acest fenomen, pentru a obţine unele informaţii asupra mecanismului decolorării şi a influenţei legăturilor covalente asupra rezistenţei la lumină.

Moleculele de colorant aflate pe un suport se vor manifesta, la absorbţia selectivă a luminii, prin apariţia culorii. Dezactivarea moleculei fotoexcitate poate fi determinată de transmisia termică a energiei absorbite către mediul înconjurător prin fluorescenţă sau fosforescenţă, sau prin participarea moleculei de colorant la reacţii chimice cu mediul înconjurător, care pot provoca o schimbare a sistemului cromofor, deci o modificare a culorii. Mai mulţi autori au semnalat apariţia radicalilor în reacţia de fotodescompunere [2].

Viteza de dezactivare fotochimică şi sensul reacţiei vor fi determinate de concentraţiile reactanţilor şi de natura lor, de temperatura stării excitate, de prezenţa corpurilor străine, de relaţia colorant — suport etc.

Viteza de degradare fotochimică se caracterizează prin rezistenţa la lumină a vopsirii, valoare cu care se găseşte în raport de proporţionalitate inversă.

Descompunerea fotochimică a coloranţilor este cauzată de reacţii de oxidoreducere, iar sensul ei preponderent depinde de situaţia energetică a reacţiilor paralele, de factorul mediu înconjurător, insuficient studiat pînă în prezent.

Un parametru important în procesul de decolorare este suportul textil, care nu participă ca simplu transportor al reactanţilor, apa şi oxigenul, ci intervine direct, prin caracterul ei fizic (de exemplu, porozitate) sau chimic.

Giles şi colaboratorii au demonstrat că independent de structura chimică a colorantului, reacţia va avea un caracter preponderent oxidativ sau reductiv, în funcţie de natura suportului [3]. În cazul vopsirii fibrelor celulozice sau sintetice, prin expunere la lumină, coloranţii se oxidează, iar în cazul lînii şi mătăsii naturale se reduc. În realitate, situaţia este, desigur, mai complexă, în procesele de fotodegradare contribuind concomitent reacţii de descompunere cu caracter diferit.

Relaţia între tipul de legătură colorant — fibră şi rezistenţa la lumină a fost cercetată de mai mulţi autori.

În urmă cu 50 de ani, Gebhard a emis teoria că rezistenţa la lumină a unei vopsiri va fi cu atît mai ridicată, cu cît legătura fibră — colorant va fi mai puternică [4]. Schaeffer a confirmat această teorie, admiţînd că posibilitatea moleculei excitate de a transmite energia absorbită sub formă calorică în mediul înconjurător este cu atît mai mare, cu cît legătura cu acesta este mai intimă [5].

Pestemer citează cazul unor vopsiri pe filme de poliacrilnitril cu coloranţi cationici [6].

Autorul a tratat în mediu acid filme, vopsite în masă cu coloranţi cationici, şi apoi a urmărit comportarea comparativă a filmelor iniţiale şi a celor tratate acid, obţinînd rezistenţe mult mai bune în cazul acelora din urmă.

Scăderea rezistenţei la lumină a vopsirilor cu coloranţi direcţi pe fibre celulozice, la retratare cu răşini cationactive, poate fi explicată prin labilizarea legăturilor Van der Waals colorant — fibră, datorită formării produselor de adiţie colorant anionactiv — fixator cationactiv [7].

Ingamells arată că a obţinut o rezistenţă la lumină mai mare la vopsiri cu coloranţi reactivi, în cazul cînd aceştia formau o legătură covalentă cu celuloza; dacă au fost hidrolizaţi înainte de vopsire, rezistenţa la lumină obţinută a fost cu 1—2 unităţi mai scăzută [8].

Autorul a făcut determinările pe vopsiri executate pe material textil şi expunerile la lumină au fost evaluate cu scara de etaloane albastre conform prescripţiilor ISO.

Autorii au urmărit comportarea la lumină a unor coloranţi reactivi aplicaţi pe folie de celofan, atît în condiţii care să asigure legarea lor reactivă la celuloză, cît şi în condiţii de vopsire substantivă (executată cu colorantul hidrolizat în prealabil).

Aceasta a permis evaluarea directă a modificării de culoare, respectiv a pierderii de intensitate, prin examinarea foliilor ca atare pe un fotocolorimetru, la anumite intervale de timp.

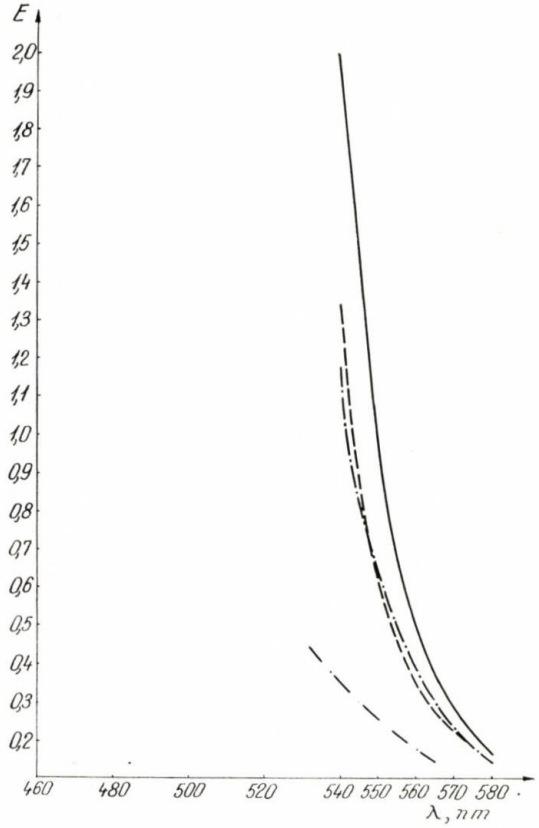


Fig. 1. Portocaliu reactiv MG:
—— vopsire reactivă la t = 0; — — — — vopsire reactivă la t = 200; — . — . — . vopsire substantivă la t = 0; — .. — .. — .. vopsire substantivă la t = 200.

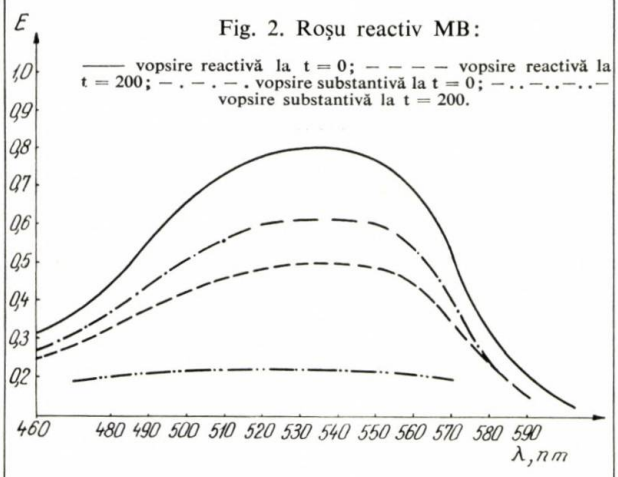


Fig. 2. Roşu reactiv MB:
—— vopsire reactivă la t = 0; — — — — vopsire reactivă la t = 200; — . — . — . vopsire substantivă la t = 0; — .. — .. — .. vopsire substantivă la t = 200.

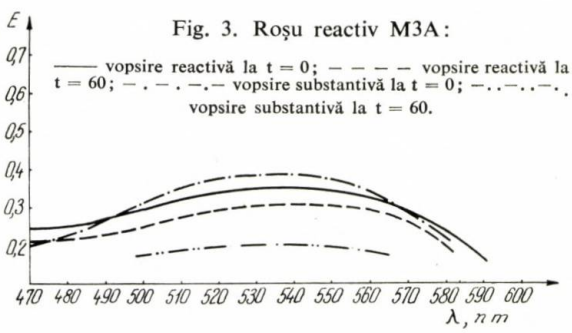


Fig. 3. Roşu reactiv M3A:
—— vopsire reactivă la t = 0; — — — — vopsire reactivă la t = 60; — . — . — .— vopsire substantivă la t = 0; — .. — .. — . vopsire substantivă la t = 60.

S-au folosit folie de celofan groasă de 0,003 cm şi următorii coloranţi produşi în Republica Socialistă România (produse comerciale): Portocaliu reactiv MG; Roşu reactiv MB; Roşu reactiv M3A; Rubiniu reactiv M2A; Brun reactiv MO; Roşu reactiv B5A.

Primele cinci produse sînt coloranţi monoclortriazinici, iar ultimul este un colorant diclortriazinic.

Pe foliile vopsite reactiv şi substantiv s-a urmărit extincţia în funcţie de lungimea de undă pe un fotocolorimetru Spektromom, de provenienţă R.P.U., reprezentîndu-se grafic. Diagramele au aspectul obişnuit de clopot, prezentînd un maxim la o anumită lungime de undă sau, mai precis, pe un anumit domeniu de lungime de undă, caracteristic fiecărui colorant şi acelaşi pentru ambele forme de vopsiri.

Trebuie remarcat faptul că în unele cazuri, se obţine numai o ramură din această curbă, datorită intensităţii prea mari a vopsirilor şi posibilităţilor oferite de Spektromom.

S-au expus apoi acţiunii luminii, pe un aparat Xenotest 150, în condiţii ISO, şi s-a urmărit modificarea extincţiilor pe Spektromom la anumite intervale de timp.

Diagramele 1—6 arată că alura curbelor se menţine, doar amplitudinea scade cu mărirea duratei de expunere. Amplitudinea curbei reprezentînd vopsirea substantivă scade mult mai repede, ceea ce denotă o rezistenţă mult mai slabă, tinzînd să se modifice ca aspect.

Expunerea a fost continuată pînă ce alura curbei colorantului hidrolizat s-a modificat complet, tinzînd spre o dreaptă (culoarea tinde să dispară). În acest moment colorantul reactiv s-a distrus numai parţial, alura curbei s-a menţinut, reducîndu-se numai amplitudinea (vopsirea s-a decolorat parţial).

Cuantumul de scădere a amplitudinii, deci scăderea valorii extincţiei este în funcţie, în condiţiile date, de structura chimică a colorantului.

Extincţiile fiind proporţionale cu concentraţiile vopsirilor, degradarea fotochimică s-a exprimat după metoda de integrare grafică a lui Asquith [9]. Se obţine o valoare procentuală folosind raportul:

$$\frac{S_0 - S_t}{S_0} \cdot 100,$$

unde S_0 şi S_t reprezintă suprafeţele cuprinse între curbele $\lambda = f(E)$ la timpul 0, respectiv t, şi axa absciselor. Datele se găsesc în tabela 1.

Tabela 1

DEGRADAREA FOTOCHIMICĂ A FILMELOR DE CELOFAN

Denumirea colorantului	Durata expunerii, h	Degradarea fotochimică, %	
		vopsire reactivă	vopsire substantivă
Portocaliu reactiv MG	202	49,5	69,0
Roşu reactiv MB	202	39,0	59,0
Roşu reactiv M3A	62	13,0	50,0
Rubiniu reactiv M2A	202	4,9	16,2
Brun reactiv MO	202	10,0	29,0
Roşu reactiv B5A	202	41,5	78,5

Făcînd o reprezentare semilogaritmică a datelor prezentate, se pot obţine unele indicaţii asupra mecanismului reacţiei de decolorare.

Aspectul diagramelor 7—12 $\left(\log \frac{E_o}{E_t}\right.$ ca funcţie de timp$\left.\right)$ prezintă liniaritate în cazul vopsirilor substantive şi, în unele domenii de timp, pentru vopsirile reactive. Deci, reacţia de fotodegradare este o reacţie preponderent pseudomonomoleculară, care se manifestă după relaţia:

$$Kt = \log \frac{E_o}{E_t}$$

În cazul colorantului reactiv, relaţia devine valabilă după o anumită perioadă de timp, în funcţie de natura colorantului şi de intensitatea vopsirii. Această comportare reflectă existenţa legăturii covalente, care presupunem că se scindează înainte de a începe degradarea grupei cromofore. Trebuie însă remarcat faptul că, după ce începe să se manifeste degradarea fotochimică a vopsirii respective, viteza cu care aceasta are loc este diferită de cea a vopsirii substantive, fiind mai mică decît ea. Se poate trage concluzia că colorantul reactiv nu scindează complet la un moment dat ci parţial începe să se comporte întocmai ca un colorant substantiv astfel că din acel moment această reacţie există paralel cu distrugerea cromoforului.

Presupunerea autorilor a fost confirmată prin următoarea experienţă: s-a determinat rezistenţa la apă rece a unei vopsiri executată cu colorantul Portocaliu reactiv MG şi expusă la acţiunea luminii în aparatul Xenotest 150 timp de 70 ore, în comparaţie cu vopsirea iniţială. S-a apreciat apoi cedarea pe materialul celulozic nevopsit însoţitor şi s-a constatat că, deşi vopsirea care fusese expusă la lumină pierduse mult din intensitate, a avut cedarea mai slabă cu o unitate în scara de gri pentru aprecierea cedării, decît vopsirea iniţială. Faptul confirmă că fotodegradarea are loc prin două mecanisme paralele, că porţiuni din legăturile covalente se distrug şi pe ţesătură există, alături de colorantul legat reactiv, şi colorant substantiv, care înrăutăţeşte comportarea vopsirii la tratamente umede.

Caracteristic pentru un anumit colorant poate fi raportul constantelor vitezelor de degradare pentru cele două forme de vopsiri.

Din tabela 2 se observă că viteza de degradare fotochimică a unui colorant reactiv variază foarte

Tabela 2

Denumirea colorantului	$P = \frac{K_h}{K_r}$
Portocaliu reactiv MG	1,27
Roşu reactiv MB	3,16
Roşu reactiv M3A	1,8
Rubiniu reactiv M2A	0,97
Brun reactiv MO	14,00
Roşu reactiv B5A	2,68

K_h este constanta fotodegradării colorantului hidrolizat;
K_r — constanta fotodegradării colorantului reactiv.

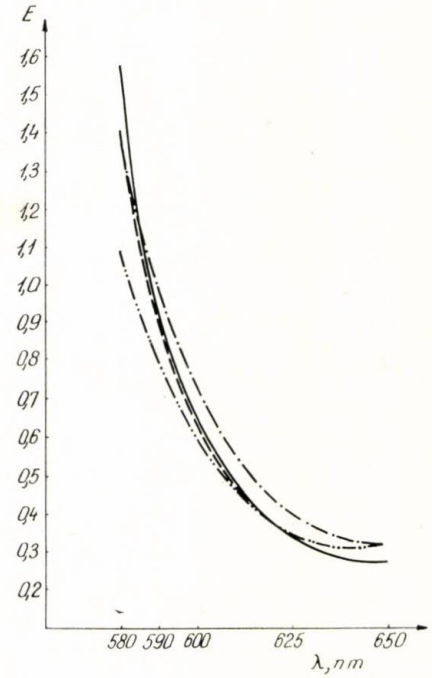


Fig. 4. Rubiniu reactiv M2A:
—— vopsire reactivă la t = 0; — — — — vopsire reactivă la t = 200; — . — . — . — vopsire substantivă la t = 0; — .. — .. — .. vopsire substantivă la t = 200.

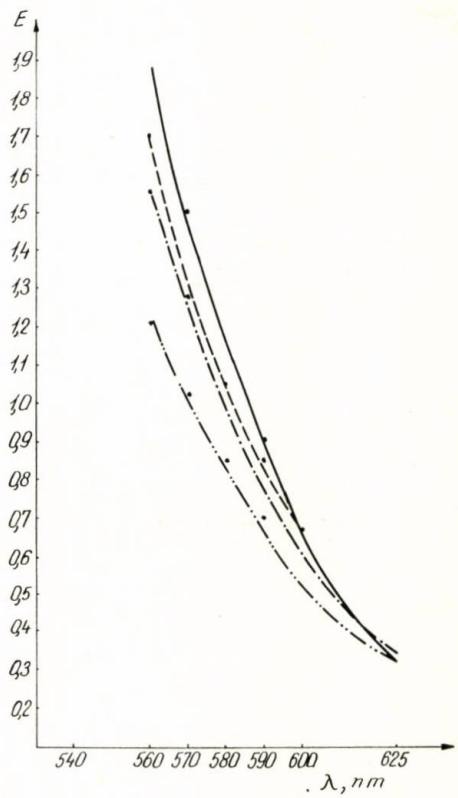


Fig. 5. Brun reactiv MO:
—— vopsire reactivă la t = 0; — — — — vopsire reactivă la t = 200; — . — . — . — vopsire substantivă la t = 0; — .. — .. — .. vopsire substantivă la t = 200.

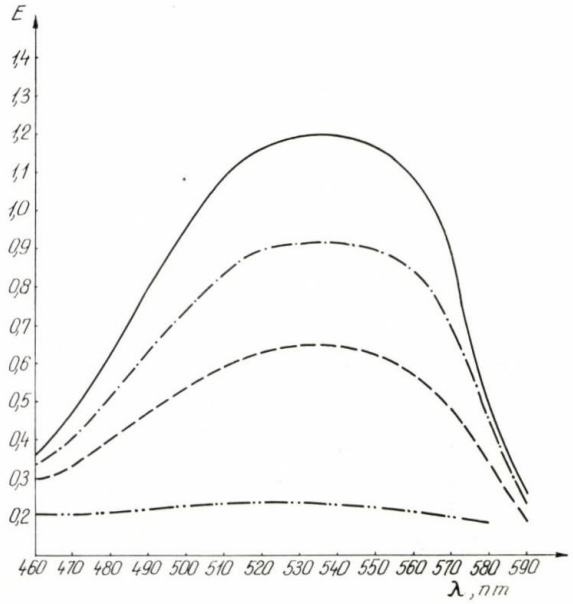


Fig. 6. Roşu reactiv B5A:
—— vopsire reactivă la t = 0; — — — — vopsire reactivă la t = 200 ; — . — . — . vopsire substantivă la t = 0; — . . — . . — vopsire substantivă la t = 200.

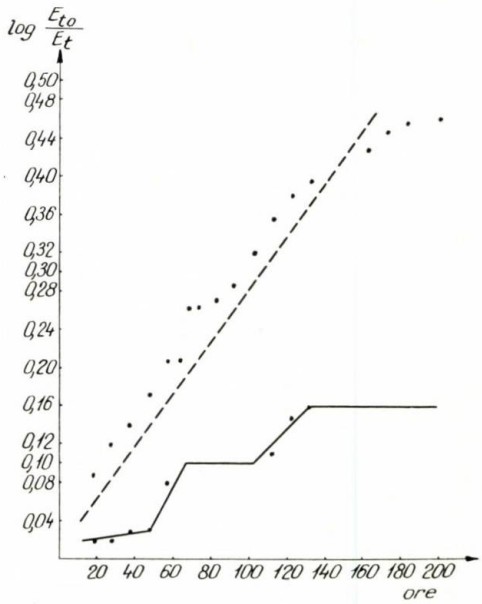


Fig. 7. Portocaliu reactiv MG:
—— colorant reactiv; — — — — colorant hidrolizat.

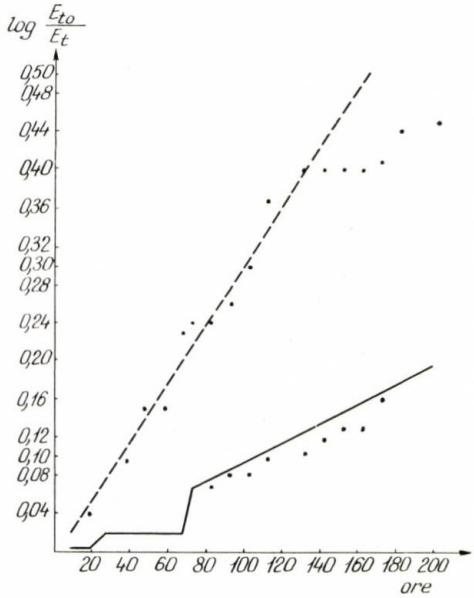


Fig. 8. Roşu reactiv MB:
—— colorant reactiv; — — — — colorant hidrolizat.

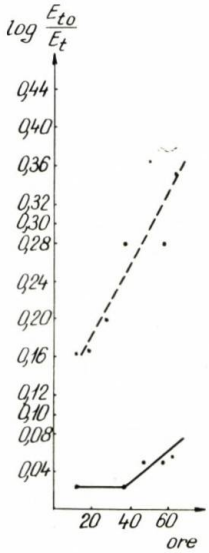


Fig. 9. Roşu reactiv M3A:
—— colorant reactiv; — — — — colorant hidrolizat.

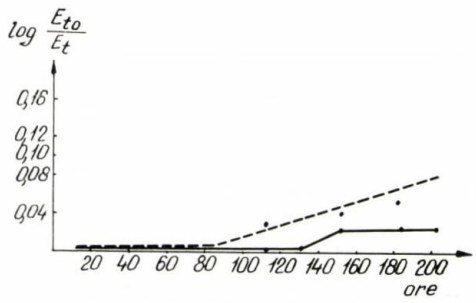


Fig. 10. Rubiniu reactiv M2A:
—— colorant reactiv; — — — — colorant hidrolizat.

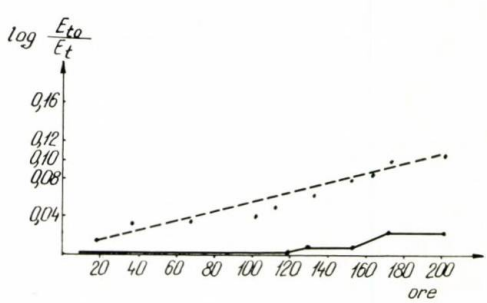


Fig. 11. Brun reactiv MO:
—— colorant reactiv; — — — — colorant hidrolizat.

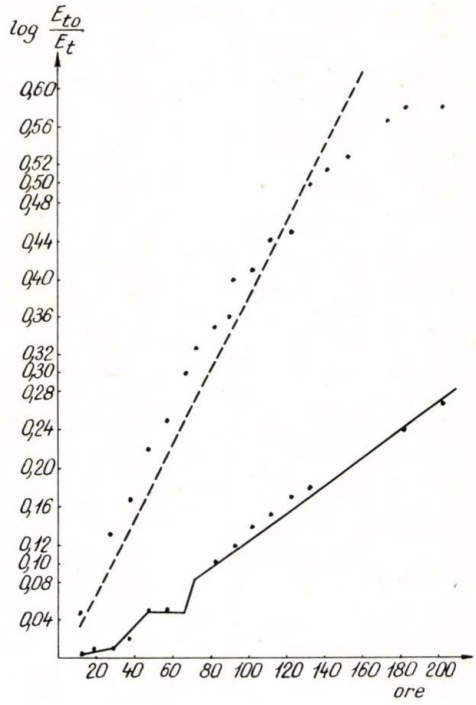


Fig. 12. Roşu reactiv B5A:
—— colorant reactiv; — — — colorant hidrolizat.

mult după modul în care a fost aplicat pe suportul celulozic.

Modul de lucru

Vopsirile reactive s-au executat în mod obişnuit la 70°C, pentru coloranţii monoclortriazinici şi la 20—25°C, pentru colorantul diclortriazinic.

După vopsire, foliile au fost supuse la două săpuniri succesive la temperatura de fierbere. S-a verificat, apoi, îndepărtarea colorantului nelegat reactiv prin intermediul dimetilformamidei şi s-a constatat eficienţa săpunirilor.

Vopsirile substantive s-au executat în toate cazurile la 70°C, în prezenţă de electrolit, la pH = 8. În acest scop, colorantul a fost supus hidrolizei, după cum urmează: 100 ml soluţie colorant, conţinînd 3 ml soluţie de hidroxid de sodiu 36° Bé s-a supus fierberii timp de 20 min, după care s-a lăsat să se răcească. S-a corectat pH-ul la o valoare 8 şi s-a adus la volumul dorit cu apă distilată. Din această soluţie s-a luat cantitatea necesară pentru vopsire, urmărindu-se ca cele două tipuri de vopsiri supuse acţiunii luminii să fie aproximativ de aceeaşi intensitate coloristică.

Concluzii

Lucrările executate confirmă faptul că legătura covalentă determină nu numai nivelul ridicat al rezistenţelor umede ale vopsirilor reactive, ci şi comportarea lor la lumină.

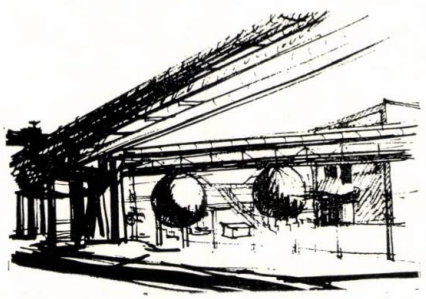
S-au obţinut unele informaţii asupra mecanismului fotodegradării:

— după o perioadă de timp în care se manifestă rezistenţa culorii, începe fotodegradarea, la care se presupune că participă concomitent două reacţii, şi anume ruperea legăturii covalente şi distrugerea cromoforului;

— în anumite durate de timp fotodegradarea este o reacţie pseudomonomoleculară.

Bibliografie

1. Valkó, E. În: J. Textile Research **39**, 1969, p. 759; Schenck, G. O. În: Naturwissenschaften — **38**, 1951, p. 503; **40**, 1953, p. 205; Dessai, C. M. şi Vaidya, B. K. În: J. Indian Chem. **31**, 1954, p. 261; Hillson, P. J., Rideal, E. K. În: Proc. Roy. Soc. A., 216, 1953, p. 458.
2. Lewis, G. N., Bigeleisen, J. În: J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1943, p. 520; Grossweiner L. I., Zwicker, E. F. În: J. Chem. Physics, **34**, 1961, p. 1411; Zwicker, E. F. şi Grossweiner, L. I. În: D. Phys. Chem. **67**, 1963, p. 549; Lindquist, L. În: Ark. Kem., **16**, 1960, p. 79.
3. Chipalkatti, H. R., Dessai, N. F., Giles, C. H., Macauley, N. În: J. Soc. Dye. Col. **70**, 1954, p. 487.
4. Gebhard, K. În: J. Soc. Dye. Col. **25**, 1909, p. 276, **34**, 1918, p. 74.
5. Schaeffer, A. În: S.V.F. Fachorgan, **14**, 1959, p. 669.
6. Pestemer, M.: Optische Anregung Org. Systeme Verl. Chemie Weinheim, 1963.
7. Gill, R. În: J. Soc. Dye Col. **7**, 1955, p. 380; Schaeffer, A., S.V.F. Fachorgan, **11**, 1956, p. 106.
8. Ingamells, W. În: J. Soc. Dye Col. **79**, 1963, p. 654.
9. Asquith, R. S., Coates, E., Peters, A. T., Todd, R. E. În: J. Soc. Dye. Col. **81**, 1965, p. 360.



DEZVOLTAREA ŞI PERSPECTIVELE INDUSTRIEI DE DETERGENŢI ÎN R. P. UNGARĂ

Produsele de spălare pe bază de săpun au dominat piaţa ungară pînă acum circa 15 ani, cînd a început fabricaţia produselor sintetice. Această fabricaţie s-a dezvoltat vertiginos ducînd la o industrie de detergenţi moderni cu o viteză de desfăşurare aproape sincronă cu progresul mondial.

Primul agent de spălare sintetic a fost fabricat de « Uzinele Chimice Unificate » din Budapesta şi pus în consum sub numele de « Ultra ». Concentraţia de Substanţă activă era de 17%, iar procedeul era analog celui de cristalizare la rece brevetat ulterior. Producţia iniţială a produsului de 500 t/an a ajuns astăzi la 14 000 t/an.

În acelaşi timp, la fabrica de ulei vegetal de la Racospalota s-a construit un turn de pulverizare, de tip « NIRO », cu ajutorul căruia se fabrică anual 10—11 mii t produs de spălare, cunoscut sub numele de « Rapid » şi care conţine mai puţină Substanţă activă.

Dezvoltarea rapidă a producţiei de detergenţi bazată iniţial mai mult pe produşi tensioactivi de import, a ridicat problema obţinerii de materii prime indigene. Totuşi, proiectul construirii unei fabrici pentru producţia unui derivat benzenic bazat pe un distilat petrolier nu a fost pus în aplicare din motive economice. După anul 1960 însă, s-a construit la Uzinele de azot din Pét, o secţie pentru transformarea uleiului de palmier şi a stearinei, în alcool gras, prin hidrogenare la presiune înaltă. Utilizarea capacităţii de producţie a acestei secţii a fost, însă, influenţată nefavorabil de ridicarea rapidă a preţului stearinei pe piaţa mondială.

Scurt timp după aceea, s-a terminat construcţia unei fabrici de sulfonare continuă. Această uzină, cu o capacitate anuală de 12—15 mii t, funcţionează cu un reactor cu disc, agentul de sulfonare fiind acidul clorsulfonic şi oleum. Brevetul iniţial de construcţie din R.D.G. a fost modificat de specialiştii unguri pe bază de brevet, realizîndu-se o îmbunătăţire în procesul de sulfonare şi o mărire a capacităţii de producţie. În modul acesta capacitatea de producţie s-a ridicat la 35 mii t/an, producţie care va fi corespunzătoare şi pentru viitor.

Ca şi în multe alte ţări din Europa, şi în Ungaria s-a ridicat problema pericolului prezentat de detergenţi care nu sînt biodegradabili. Pentru a preîntîmpina acest pericol, s-a hotărît limitarea importului în Ungaria a unor asemenea detergenţi, măsură care s-a dovedit eficace.

Ţinînd seama de tendinţa mondială observată în ultimii ani, cu privire la scăderea conţinutului de fosfaţi şi ridicarea concentraţiei de materii active în detergenţi, şi industria ungară a pus în consum detergenţi cu conţinut mic în fosfaţi, precum şi produse pe bază de perboraţi. De asemenea, tot în concordanţă cu tendinţele pe plan mondial, pe piaţa ungară au apărut în măsură crescîndă produse de spălare sub formă de pulberi sau de lichide care sînt avantajoase din punctul de vedere al preţului de cost cît şi al cerinţelor industriei.

La Szolnok, în fabrica « Uzinelor Chimice de la Tisa », s-a început construcţia fabricii de detergenţi de tip « Beads », cu o capacitate de producţie anuală de 10 mii t. Din 1969, pe piaţă au apărut trei articole sub numele de « Tomi ».

Un exemplu de progres înregistrat de producţia ungară este şi fabricarea unor detergenţi cu conţinut de enzime, cunoscut sub numele de « Biopon ». De altfel şi industria farmaceutică din Ungaria se ocupă cu fabricarea de enzime care pot descompune proteinele.

Ţinînd seama că perspectivele pînă în 1975 prevăd pentru consumul de detergenţi chiar pînă la 60 t anual, se pune problema de obţinere, în Ungaria, de produşi tensioactivi. Cum aceasta nu va fi posibilă decît pe bază de hidrocarburi, se prevede necesitatea creării unei fabrici de separare a hidrocarburilor normale, care să funcţioneze după sistemul sitelor moleculare. De asemenea, trebuie începută fabricarea alcanilor sulfonaţi, precum şi producţia unor derivaţi ai etilenoxidului. Toate aceste măsuri sînt necesare pentru asigurarea cu materii prime indigene a industriei chimice ungare pînă în anul 1980.

L. Filipescu şi E. Pincovschi

OBŢINEREA SĂRURILOR ALCALINE FOLOSIND AMINE ALIFATICE CA TRANSPORTORI DE ANIONI

Transformarea directă a clorurilor alcaline în diverse săruri (fosfaţi, sulfiţi, bicarbonaţi), prin reacţii de dublu schimb, nu este posibilă decît în anumite cazuri. Un exemplu tipic îl constituie procedeul Solvay, care utilizează amoniacul drept transportor al anionului HCO_3^-, în scopul obţinerii bicarbonatului de sodiu *. Totuşi, acest procedeu nu poate fi aplicat pentru obţinerea bicarbonatului de potasiu sau a altor săruri utile (fosfaţi, sulfiţi etc.), datorită solubilităţii relativ mari a acestora.

Diverse încercări de a substitui amoniacul prin amine, în scopul măririi randamentului de cristalizare a sărurilor, au dus la rezultate promiţătoare [1—7]. Principala problemă constă în alegerea sistemelor şi a condiţiilor de lucru care să permită realizarea unor cîmpuri de cristalizare mari pentru sărurile ce urmează a fi obţinute.

Principalele condiţii care trebuie luate în consideraţie, atunci cînd se face alegerea sistemelor, sînt: bazicitatea aminei, produsul de solubilitate a sărurilor reciproce în sistemul considerat şi posibilitatea regenerării aminei.

Este cunoscut faptul că ordinea bazicităţii aminelor, în raport cu amoniacul, este următoarea [8]:

$$NH_3 < RNH_2 < R_3N < R_2NH$$

Autorii şi-au propus să studieze comportarea unor amine alifatice care urmează după amoniac, în ordinea bazicităţii (RNH_2 şi R_3N), şi anume a acelora a căror regenerare poate fi realizată în condiţii satisfăcătoare. Din acest punct de vedere au fost luate în discuţie o serie de amine, printre care şi izopropilamina (din clasa RNH_2) şi trietilamina (din clasa R_3N), care au dat satisfacţie şi din punctul de vedere al randamentului de cristalizare a diverselor săruri **. Randamente de cristalizare ridicate au fost obţinute în cazul bicarbonatului de potasiu şi în cazul fosfatului monopotasic, folosind respectiv, trietilamina şi izopropilamina ca transportori de anioni. În consecinţă, a fost abordat un studiu mai amănunţit al sistemelor cuaternare $KCl—KHCO_3—(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3—(C_2H_5)_3NH \cdot Cl—H_2O$ şi $KCl—KH_2PO_4—(CH_3)_2CHNH_3 \cdot H_2PO_4—(CH_3)_2CHNH_3 \cdot Cl—H_2O$, rezultate conform reacţiilor:

$$KCl + (C_2H_5)_3N + CO_2 + H_2O \rightleftarrows KHCO_3 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl; \quad (1)$$

$$KCl + (CH_3)_2CHNH_2 + H_3PO_4 \rightleftarrows KH_2PO_4 + (CH_3)_2CHNH_3 \cdot Cl. \quad (2)$$

În figurile 1 şi 2 sînt reprezentate diagramele de echilibru ale sistemelor menţionate, la temperatura de 20°C.

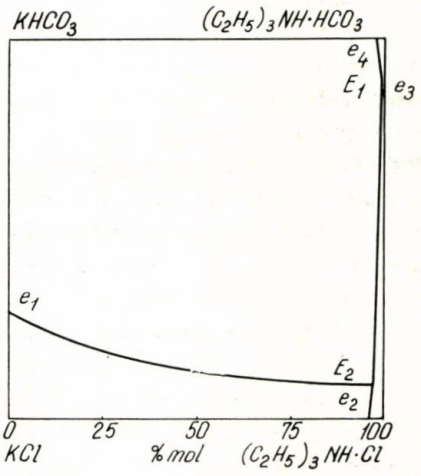


Fig. 1. Diagrama de echilibru a sistemului $K^+—(C_2H_5)_3NH^+—HCO_3^-—Cl^-—H_2O$ la 20°C.

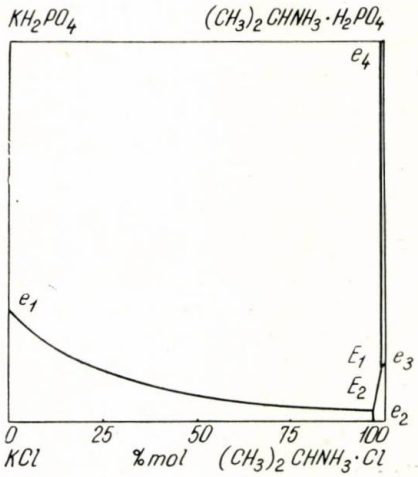


Fig. 2. Diagrama de echilibru a sistemului $K^+—(CH_3)_2CHNH_3^+—H_2PO_4^-—Cl^-—H_2O$ la 20°C.

* $NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl$.

** Constantele de bazicitate K_b ale izopropilaminei şi trietilaminei la 25°C sînt, respectiv, $5{,}3.10^{-4}$ şi $7{,}4.10^{-4}$ (faţă de $1{,}8.10^{-5}$ în cazul amoniacului). Temperaturile lor de fierbere sînt, respectiv, 32 şi 89,3°C [8].

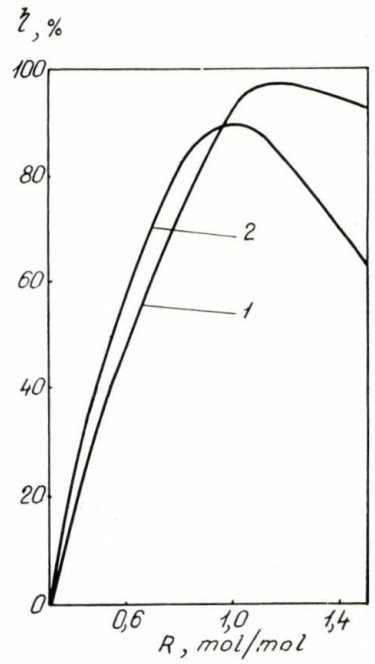


Fig. 3. Variația coeficienților de utilizare ai potasiului și trietilaminei în funcție de raportul $(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3$/KCl:
1 — potasiu; *2* — trietilamină.

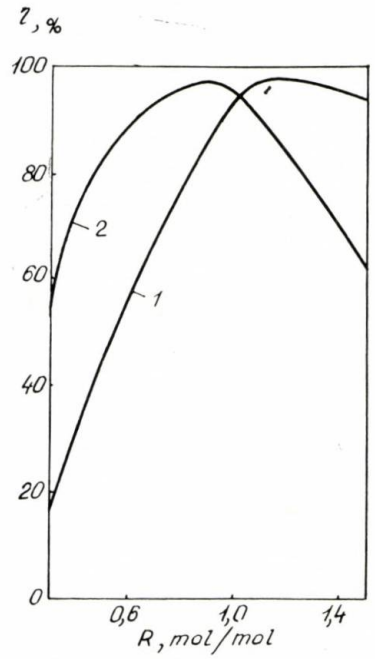


Fig. 4. Variația coeficienților de utilizare ai potasiului și izopropilaminei în funcție de raportul $(CH_3)_2CHNH_3 \cdot H_2PO_4$/KCl:
1 — potasiu; *2* — izopropilamina.

Pentru reprezentarea acestora au fost folosite datele experimentale obținute de autori [9, 10]. Cîmpurile de cristalizare sînt delimitate de curbele de echilibru trasate cu ajutorul eutonicelor terțiare e_1, e_2, e_3, e_4 și a eutonicelor cuaternare E_1 și E_2. Se constată că, atît în cazul bicarbonatului, cît și al fosfatului, cîmpurile de cristalizare sînt mari, în raport

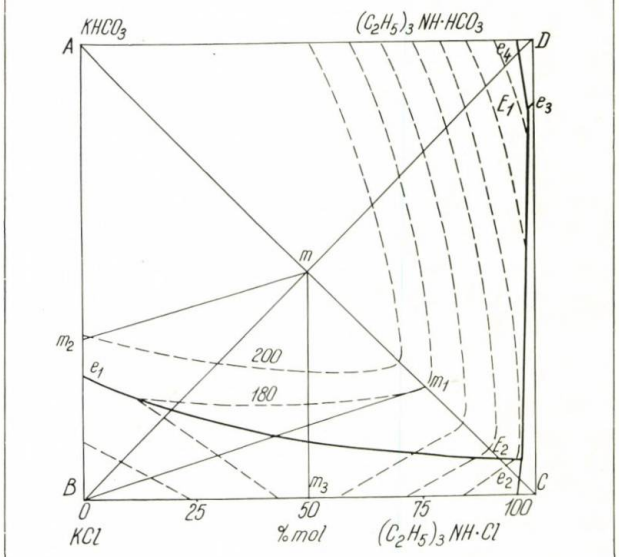


Fig. 5. Izohidrele sistemului $K^+ — (C_2H_5)_3NH^+ — HCO_3^- — Cl^- — H_2O$ la 20°C.

cu ale celorlalte săruri prezentate în sistemele respective, ceea ce denotă posibilitatea obținerii unor coeficienți ridicați de utilizare a potasiului (lucru confirmat, de altfel, de alura diagramelor din figurile 3 și 4, construite pe baza diagramelor din figurile 1 și 2, conform metodologiei indicate în lucrarea [10]).

Din figurile 3 și 4 rezultă că atît coeficienții de utilizare a potasiului* cît și a aminei variază sensibil cu raportul inițial dintre amină și clorură. În ambele cazuri, raportul optim amină/clorură se află situat în jurul valorii 1/1.

În condiții industriale este necesar să se cunoască, de asemenea, variația randamentului de cristalizare a sărurilor în funcție de concentrația inițială a clorurii alcaline. Pentru a pune în evidență această variație, a fost necesară reprezentarea, în cadrul diagramelor de solubilitate, a izohidrelor sistemelor.

Se consideră, pentru exemplificare, diagrama de echilibru a sistemului $K^+—(C_2H_5)_3NH^+—HCO_3^- — Cl^-—H_2O$ (fig. 5). (În această diagramă izohidrele sînt reprezentate prin linie întreruptă) și se notează cu:

η — randamentul de cristalizare a bicarbonatului de potasiu (în fracțiuni de unitate);

R — raportul inițial dintre amină și clorură (mol/mol);

c — concentrația inițială a clorurii de potasiu (mol KCl/mol H_2O);

M — numărul de apă, definit prin raportul (mol H_2O/mol săruri).

Se consideră un raport oarecare R, definit prin punctul m (fig. 5). Într-un punct oarecare m_1, situat pe prelungirea dreptei Am, randamentul de cristalizare η este definit prin raportul m_2B/m_2C. Prin punctul m_1 trece izohidra caracterizată prin numărul de apă M**. Rezultă că, după cristalizarea bicarbo-

* Coeficientul de utilizare a potasiului este practic egal cu randamentul de cristalizare a sării de potasiu ce urmează a fi obținută.

** În cazul considerat, $M = 180$ g apă/l mol săruri, respectiv 180/18 moli apă/l mol săruri.

natului de potasiu, concentrația sărurilor din soluție în punctul m_1 are valoarea $1/M$. Prin corelarea acestor parametri cu concentrația inițială a clorurii de potasiu c, se obține relația:

$$c = \frac{1}{R + M(1 + R - \eta)} \qquad (3)$$

Schimbarea poziției punctului m_1 atrage după sine variația corespunzătoare a numărului de apă M și, respectiv, a randamentului de cristalizare η (acesta din urmă fiind în funcție de M). Rezultă că, pentru un raport R dat și o poziție a punctului m_1 dată, concentrația c poate fi determinată direct cu ajutorul diagramei de cristalizare.

În figura 6 sînt reprezentate curbele variației randamentului de cristalizare a bicarbonatului de potasiu în funcție de concentrația inițială a clorurii de potasiu, pentru diverse valori ale lui R. Curbele au fost reprezentate cu ajutorul relației (3), folosindu-se datele din figura 5. Se constată o creștere a randamentului de cristalizare (respectiv a coeficientului de utilizare a potasiului) cu creșterea concentrației inițiale a clorurii de potasiu* și a raportului amină/clorură.

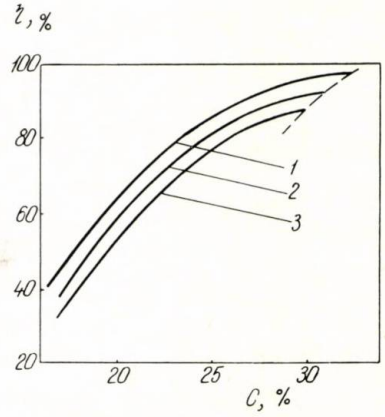


Fig. 6. Variația coeficientului de utilizare a potasiului în funcție de concentrația inițială a clorurii de potasiu:
1 — $R = 1{,}2 : 1{,}0$; *2* — $R = 1{,}1 : 1{,}0$; *3* — $R = 1{,}0 : 1{,}0$.

Concluzii

Studiul echilibrului a două sisteme cuaternare de săruri, în care rolul de transportor de anioni îl joacă diverse amine alifatice, a pus în evidență posibilitatea folosirii acestora în scopul măririi randamentului de cristalizare a componentului util. S-a dedus o relație generală între principalii parametri ai sistemelor, cu ajutorul căreia, pe baza datelor diagramelor de echilibru, se pot stabili condițiile optime de lucru care să asigure utilizarea cît mai rațională a reactanților.

* Linia punctată din figura 6 definește concentrațiile inițiale ale clorurii de potasiu în condiții de echilibru, pentru diverse valori ale lui R. Aceste concentrații depășesc solubilitatea clorurii de potasiu la temperatura de 20°C.

Bibliografie

1. * * * Soc. d'etud. pour l'ind. et l'agric., Patent francez 1073302, 5 apr. 1950.
2. Schmid, P., (Kali-Chem. A. G.), Patent englez 1062184, 15 mart. 1967.
3. Wolstein, F. (Kali-Chem. A. G.), Patent german 1113686, 2 ian. 1960.
4. Wasag, T. și Pischinger, E. În: Chem. Stosow., **3**, 1963, p. 359.
5. Rashovskaia, E. A., Mozharova, T. V. și Usenko, T. V. În: Ukrain. Khim. Zhur., **28**, 1962, p. 162.
6. Rashovskaia, E. A. și Mozharova, T. V. În: Ukrain. Khim. Zhur., **29**, 1963, p. 1 027.
7. * * * Onoda Cement Company, Limited, Patent francez 1362950, 2 iul. 1963.
8. Hall, H. K. În: J. Am. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 5 441.
9. Filipescu, L. și Pincovschi, E. În: Rev. Roumaine de Chim., **16**, 1971 p. 545.
10. Filipescu, L. și Pincovschi, E. În: Rev. Roumaine de Chim., **16**, 1971 p. 705.

Fl. Oprea, M. Ienciu şi N. Panait

CONSIDERAŢII PRIVIND PRELUCRAREA BAUXITELOR PRIN METODE ALCALINE

În ultimii 20 de ani, producţia şi consumul mondial de aluminiu au crescut într-un ritm rapid, ca urmare a lărgirii posibilităţilor de utilizare a metalului şi, în special, a aliajelor sale în numeroase domenii ale tehnicii moderne.

Bauxita ca materie primă principală pentru extragerea aluminei necesare procesului de electroliză este suficient de răspîndită în scoarţa terestră şi, avînd în compoziţia sa un conţinut ridicat de alumină, permite realizarea unor indici tehnico-economici superiori faţă de prelucrarea altor materii prime cu conţinut de aluminiu. Trebuie, totuşi, menţionat faptul că minereurile bauxitice au o compoziţie chimică variată nu numai în diferite zăcăminte, ci chiar în acelaşi zăcămînt, şi din această cauză şi tehnologiile utilizate la prelucrarea lor sînt numeroase. În industria modernă se utilizează, în special, metodele alcaline — umede (procedeul Bayer), iar pentru bauxitele silicioase care au un conţinut de SiO_2 mai mare se utilizează procedeul alcalin uscat — procedeul sinterizării.

Bauxitele se întîlnesc rar în natură în stare pură, de regulă ele intră în compoziţia rocilor împreună cu alte minerale care nu conţin Al_2O_3. În compoziţia bauxitelor se întîlnesc, de obicei, componenţi care conţin aluminiu: hidrargilitul (gibbsitul) — $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, boehmitul şi diasporul — $Al_2O_3 \cdot H_2O$. În afară de acestea, bauxitele mai conţin minerale de fier (în special hematit, limonit, siderit şi uneori pirită), silice (sub formă de gel), rutil sau ilmenit, crom, vanadiu, fosfor, galiu şi alte elemente.

I. Natura chimică a combinaţiilor aluminiului

— *Hidroxizii de aluminiu*, componenţi principali ai minereurilor de bauxită, se disting prin caracterul lor amfoter. Ca urmare, aceste combinaţii sînt capabile să separe în soluţie ioni de hidrogen şi ioni hidroxidici; cînd ionii de aluminiu intră complet în compoziţia anionului AlO_2^-, cu sarcina negativă în mediu bazic, disociaţia hidroxidului poate decurge după următoarea schemă (1):

$$HAlO_2.H_2O \rightleftarrows H^+ + AlO_2^- + H_2O \qquad (1)$$

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [AlO_2^-]}{[HAlO_2^-]} \simeq 4.10^{-13}$$

Punctul izoelectric (concentraţia ionilor de hidrogen a mediului) la care compusul amfoter disociază în aceeaşi măsură în ambele direcţii corespunde pentru bayerit la un pH = 9,2, iar pentru boehmit la un pH = 9,4—9,45. La această concentraţie a ionilor de hidrogen, solubilitatea hidroxidului de aluminiu este minimă. După unii autori [1], disocierea nu s-ar realiza conform schemei (1); se consideră că solubilitatea acestuia în alcalii este determinată de formarea coloidului, care se stabilizează prin ioni hidroxilici (fig. 1). Conform teoriei combinaţiilor complexe, dizolvarea hidroxidului în alcalii se poate reprezenta conform schemei:

$$Al(OH)_3 + OH^- = \left[\begin{matrix} OH & & OH \\ & Al & \\ OH & & OH \end{matrix}\right]^- = Al(OH)_4^- \qquad (2)$$

Pe această bază, aluminatul de sodiu în soluţie nu se reprezintă ca $NaAlO_2$, ci sub formă de $NaAl(OH)_4$, considerînd, evident, că în soluţie există numai ioni Na^+ şi $Al(OH)_4^-$.

Privitor la acest proces, unii cercetători tratează caracterul amfoter al hidroxidului de aluminiu din punctul de vedere al teoriei poliamfionice, considerînd că la ionizarea hidroxidului de Al se formează ioni de hidrogen, hidroxid şi amfioni (ioni dubli); unul dintre capetele amfionului, care eliberează în soluţie ionul de hidrogen, are sarcina negativă, iar celălalt, care trimite în soluţie ionul hidroxil, este încărcat pozitiv:

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [^+HAlO_2]^- + H^+ \qquad (3)$$

Separarea precipitatului de hidroxid de aluminiu din aceste soluţii se explică prin capacitatea amfionilor de a se lega formînd lanţuri:

$$[^+HAlO_2]^- \cdot [^+HAlO_2]^- \cdot [^+HAlO_2]^-.$$

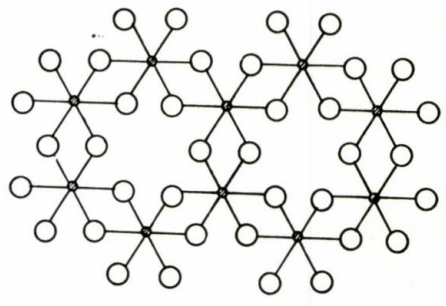


Fig. 1. Repartizarea ionilor de aluminiu şi ionilor de hidroxil în structura hidrargilitului.

În ultimii ani, prin studierea procesului de deshidratare a hidroxizilor de aluminiu s-a dovedit că, pe lîngă forma de γ-Al_2O_3 stabilită de Haber, există şi alte modificaţii. O sinteză a discuţiilor purtate asupra rezultatelor obţinute de numeroşi autori este prezentată în lucrarea lui L i p p e n s (Thesis, Delft 1961). Diferitele forme ale oxizilor de aluminiu, aşa cum se arată în lucrarea [2], au proprietăţi catalitice diverse, lucru dovedit prin determinarea activităţii de deshidratare faţă de i-propanol. Activităţile specifice obţinute (faţă de deshidratarea cu i-propanol între 190 şi 230°C) la oxizii de aluminiu încălziţi la 600°C au valori crescînde, după cum urmează: nordstrandită→ baerită→ boehmită→ hidrargilită şi oxid amorf.

La prelucrarea bauxitelor prin metodele alcaline (fig. 2, 3, 4), o problemă deosebit de importantă o constituie cunoaşterea naturii, structurii şi proprietăţilor fizico-chimice ale soluţiilor de aluminat de care depinde, în mare măsură, randamentul de extragere a aluminei. Din cauza complexităţii comportării acestor soluţii şi a factorilor care le influenţează (cu tot materialul experimental bogat existent), în prezent nu există date suficiente pentru rezolvarea multiplelor probleme neclarificate.

La început s-au considerat aluminaţii ca săruri ale acizilor slabi de aluminiu (acid meta şi orto-aluminic), iar anionii de aluminat s-au reprezentat, ca:

$$AlO_2^-;\ H_2AlO_3^-\ \text{sau}\ AlO_3^{3-}.$$

În ultimul timp, în literatură ionii de aluminat se apreciază ca fiind de formă complexă: $Al(OH)_4^-$, $Al(OH)_5^{2-}$, $Al(OH)_6^{3-}$, însă majoritatea cercetătorilor nu examinează această problemă din punctul de vedere al coexistenţei acestor anioni complecşi.

În lucrarea lui H e r r m a n n [3] se arată că, din punct de vedere chimic, ionul $Al(OH)_4^-$ nu trebuie considerat stabil; soluţiile de aluminat cu modul caustic aproape de unitate sînt nestabile şi se descompun cu separarea hidroxidului de aluminiu în precipitat. În măsura în care al 4-lea ion de hidroxil se desprinde uşor, stabilitatea ionilor de $Al(OH)_5^{2-}$ şi $Al(OH)_6^{3-}$ în soluţii este problematică, deoarece se descompun repede cu formarea ionilor $Al(OH)_4^-$. Alţi autori [4] sînt de părere că anionii $Al(OH)_6^{3-}$ sînt stabili în soluţii de aluminat. P a z u h i n a făcut o serie de presupuneri legate de compoziţia ionilor de aluminat, avînd ca punct de plecare structura cristalină a hidroxidului de aluminiu. Astfel, se arată că, în reţeaua hidrargilitului, grupele cele mai puţin ordonate sînt octaedrii de $Al(OH)_6^{3-}$. Pătrunderea ionilor de hidroxil în cristalele hidragrilitului distruge legătura dintre grupele de octaedrii, şi astfel ionii de $Al(OH)_6^{3-}$ trec în soluţie.

În ultimii ani s-a studiat spectrul Raman al soluţiilor de aluminat. L i p p i n k o t t, P s e l l o s şi T o b i n [5] au efectuat studii pe soluţii de aluminat cu conţinut de hidroxid de sodiu în exces, arătînd că ionii de aluminat au o configuraţie tetraedrică, tipică numărului 4 de coordinare. Aceşti cercetători au pus în evidenţă prezenţa anionilor de aluminat $Al(OH)_4^-$, cel puţin în soluţii diluate. Mai tîrziu, utilizîndu-se tot spectrul Raman, acest lucru a fost

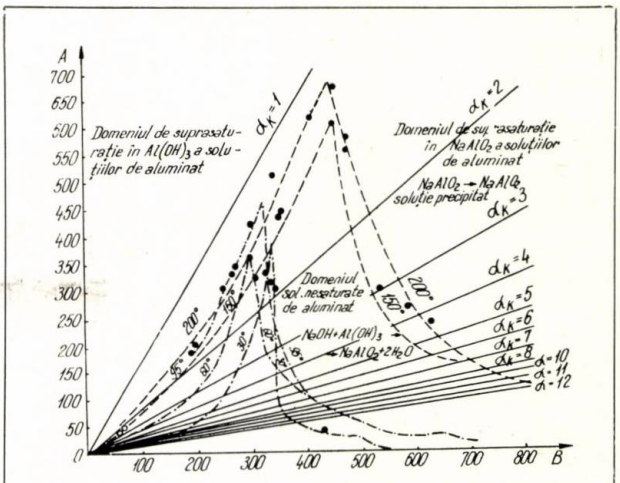


Fig. 2. Izotermele sistemului Al_2O_3 — Na_2O — H_2O (g/l) la 30, 60, 95, 150 şi 200°C:
A — conţinutul în Al_2O_3, g/l; *B* — conţinutul în Na_2O, g/l.

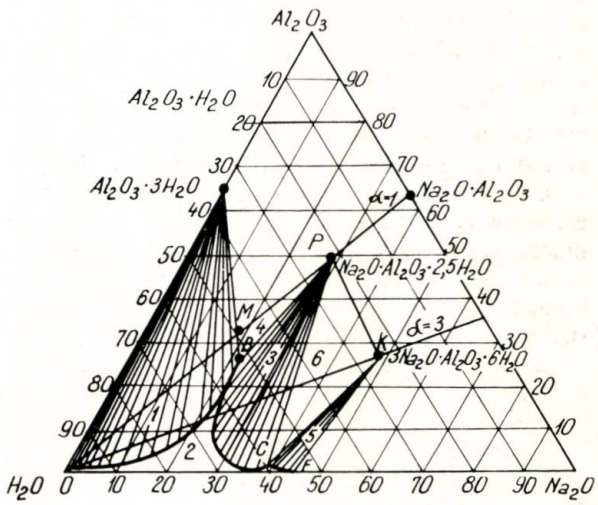


Fig. 3. Diagrama compoziţiei de echilibru în sistemul Na_2O—Al_2O_3—H_2O la 30°C.

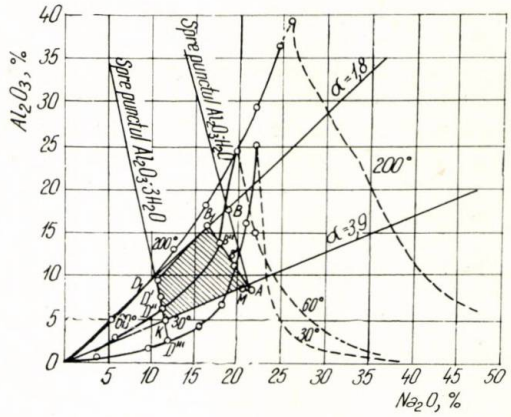


Fig. 4. Ciclul procesului Bayer în sistemul Na_2O — — Al_2O_3 — H_2O.

confirmat de Linaspez și Eiraud, pentru soluții de aluminat de diferite concentrații.

Ionii de $Al(OH)_4^-$ se formează prin unirea a patru ioni de hidroxil cu cationul Al^{3+}, dintre care trei au o legătură obișnuită de valență cu cationul Al^{3+}, iar al patrulea îndeplinește rolul de donor — receptor. Donorul de legătură al perechii este ionul OH^-, iar acceptorul ionul Al^{3+}. Ionii $Al(OH)_4^-$ au o construcție tetraedrică, și din această cauză ei pot fi considerați drept complecși tipici, deși nestabili.

În lucrările cercetătorilor japonezi [6] sînt acceptate ca formule structurale: $Al(OH)_4^-$ și $Al(OH)_4 \cdot (H_2O)_2^-$, din cauză că ionul aluminat este monovalent mononuclear și posedă numărul de coordinare 4 sau 6. Reacțiile în care $Al(OH)_4^-$ sau $Al(OH)_4 \cdot (H_2O)_2^-$ se formează prin solubilizarea aluminiului în soluții de sodă caustică pot fi exprimate prin relațiile:

$$Al + OH^- + 3H_2O = Al(OH)_4^- + 3/2H_2; \quad (4)$$

$$Al + OH^- + 5H_2O = Al(OH)_4 \cdot (H_2O)_2^- + 3/2H_2 \quad (5)$$

În ceea ce privește ipoteza lui Herrmann despre prezența moleculelor de $Al(OH)_3$ în soluții, ea nu este dovedită și este puțin verosimilă.

Ionii $Al(OH)_4^-$ au tendința de polimerizare, această proprietate a fost studiată de Heyrowsky, Jhan, Plaetschke [7]. Măsurătorile au arătat că ionii de aluminat au dimensiuni diferite, care depind îndeosebi de modulul caustic și de concentrația soluțiilor. În soluții diluate și la module caustice mici, ionii de aluminat au o configurație complexă, iar o dată cu creșterea modulului caustic acestea au tendința de a se disocia. După Jhan și Plaetschke, gradul mediu de polimerizare nu depășește 4 și, în consecință, cei mai mari ioni polimeri conțin maximum patru ioni simpli de $Al(OH)_4^-$. Cu toate acestea, mecanismul de polimerizare și structura ionilor polimeri încă nu au fost studiate.

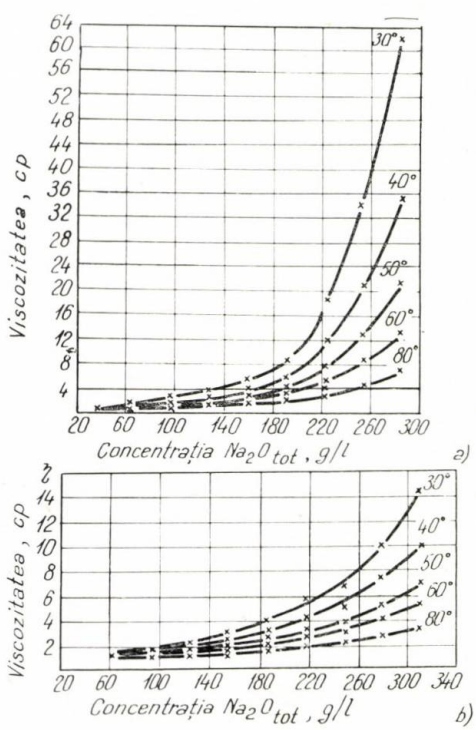


Fig. 5. Dependența viscozității soluțiilor de aluminați de concentrație la diferite temperaturi: $a - \alpha_{tot.} = 1{,}50$; $b - \alpha_{tot.} = 3{,}58$.

II. Corelația dintre parametri tehnologici Bayer și cinetica proceselor de leșiere și descompunere

Bauxita, după ce în prealabil a fost supusă unor operații de preparare, este tratată cu soluții alcaline în vederea extragerii aluminei. Această fază, foarte importantă în tehnologia Bayer, depinde de numeroși factori, dintre care cei mai importanți sînt: compoziția mineralogică, structura rocii, temperatura (presiunea), concentrația soluțiilor, agitarea etc.

Procesele eterogene care au loc la leșierea bauxitei cu soluții de recirculare se caracterizează prin reacții la suprafața de separare a fazelor; în aceste condiții viteza de leșiere se poate exprima prin ecuația:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D}{\delta} S (C_{sat.} - C) = KS (C_{sat.} - C) \quad (6)$$

în care:

$\frac{dc}{dt}$ este derivata concentrației în funcție de timp sau viteza de dizolvare a substanței la un moment dat;
D — coeficient de difuziune;
s — suprafața de separare a fazelor;
δ — grosimea stratului în care are loc difuziunea;
K — coeficient de dizolvare;
$C_{sat.}$ — concentrația soluției saturate în substanța dată;
C — concentrația substanței dizolvate.

În cazul leșierii bauxitelor, C reprezintă concentrația Al_2O_3 la temperatura de leșiere, iar $C_{sat.}$ este concentrația Al_2O_3 din soluția saturată la aceeași temperatură.

Temperatura este factorul cel mai important pentru accelerarea reacției între hidroxidul de aluminiu și hidroxidul de sodiu. Variația constantei vitezei reacției chimice în funcție de temperatură se determină din ecuația lui Arrhenius:

$$\ln K = \frac{A}{T} + B. \quad (7)$$

unde A și B sînt constante pentru reacția dată.

Influența temperaturii asupra leșierii bauxitei poate fi determinată din ecuația vitezei reacției eterogene în care coeficientul de difuziune se exprimă prin relația:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3 \pi d\eta}, \quad (8)$$

unde:

R este constanta universală a gazelor;
N — numărul lui Avogadro;
η — viscozitatea soluției de aluminat;
d — diametrul particulei.

Cantitatea de alumină «a» extrasă în perioada «t» se poate calcula cu ajutorul relației:

$$a = \int_0^t v\,dt \text{ sau } a = v_{med}.t \qquad (9)$$

unde «v» este viteza de dizolvare la un moment dat.

Prin urmare, la mărirea temperaturii crește viteza de dizolvare și, în consecință, se poate micșora durata de leșiere. Temperatura de încălzire influențează în mod direct și viscozitatea soluțiilor de aluminat obținut la leșiere. Pe măsură ce temperatura se mărește, viscozitatea scade corespunzător cu mărirea vitezei reacției eterogene (fig. 5).

Stabilirea bilanțurilor termice ale procesului de leșiere a bauxitelor are un rol deosebit în practica industrială. Datele care se găsesc în literatură privind proprietățile termofizice ale soluțiilor de aluminat nu sînt întotdeauna comode pentru a fi întrebuințate, din cauză că în cadrul unor lucrări recente au fost determinate noi valori pentru entalpia soluțiilor și, în special, pentru căldura de dizolvare: hidrargilit —137 kcal/kg Al_2O_3; boehmit —92,7 kcal/kg Al_2O_3.

Determinarea căldurii de dizolvare s-a efectuat conform metodei lui R u s s e l [8], care ține seamă de echilibrul reacției:

$$AlOOH + OH^- \rightleftarrows AlO_2^- + H_2O. \qquad (10)$$

Dacă se consideră că coeficienții de activitate pentru OH^- și AlO_2^- sînt egali, este valabilă relația:

$$K = \frac{C_{AlO_2^-} \cdot A_{H_2O}}{C_{OH^-}} \qquad (11)$$

unde:

C_{OH^-}, $C_{AlO_2^-}$ sînt concentrațiile normale;
A_{H_2O} — activitatea apei;
K — constanta de echilibru.

Cunoscîndu-se aceste date, se poate determina căldura de reacție cu ajutorul expresiei:

$$\lg K = \frac{H}{4{,}575\ T} + A \qquad (12)$$

unde:

ΔH este căldura de reacție, cal/mol;
A — constantă;
T — temperatura procesului, °K.

Dacă se determină ecuațiile pentru două izoterme T_1 și T_2 se obține ecuația (13):

$$H = \frac{4{,}575\ (\lg K_1 - \lg K_2)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}. \qquad (13)$$

Cu ajutorul relațiilor (10—12) s-a calculat valoarea căldurii de dizolvare a diasporului, care este egală cu —7 800 cal/mol AlOOH sau —153 kcal/kg Al_2O_3.

Dependența $K = f(T)$ se poate exprima prin expresia (14):

$$\log K = -\frac{7\,800}{4{,}575\ T} + 3{,}53. \qquad (14)$$

O fază importantă a tehnologiei Bayer o constituie procesul de descompunere a soluțiilor de aluminat, a cărui desfășurare este influențată de o serie de parametri. În ultimul timp, cercetările efectuate au avut drept scop intensificarea acestui proces prin utilizarea unor variate forme active de amorsă.

După părerea lui W r i g g e și G i n s b e r g [10], descompunerea soluțiilor indicate se petrece numai sub acțiunea hidrargilitului sau a «reziduurilor hidrargilitice structurale» boehmit și γ—Al_2O_3, obținute la calcinarea hidrargilitului.

H ü t t i g și G i n s b e r g [11] au ajuns la concluzia că la descompunere, în calitate de amorsă, se pot întrebuința modificații de Al_2O_3 cu orice grad de hidratare, exceptînd boehmitul hidrotermal.

K u z n e ț o v și colaboratorii săi [12] au făcut cercetări cu diferite tipuri de amorsă și au stabilit că activitatea de amorsare posedă numai materialele care în condițiile descompunerii se transformă destul de repede în hidrargilit, adică sînt instabile termic. Desigur, aceste cercetări și păreri exprimate nu epuizează problema influenței amorsei active asupra intensificării procesului de descompunere a soluțiilor de aluminat. Din această cauză, în ultimii ani s-au intensificat cercetările privind dinamica descompunerii izotermice a soluțiilor Pentru calcularea vitezei de formare V_1 a germenilor și vitezei V_2 de creștere a lor, L a n i o v a dedus următoarele ecuații:

$$V_1 = \frac{K(L_1 - L)}{L} \cdot A\eta, \qquad (15)$$

$$V_2 = \frac{RTS(L_1 - L)}{3\ \pi\ N\ d\ \delta\eta}. \qquad (16)$$

Folosirea acestor ecuații pentru calculul dinamicii procesului este mult îngreuiată de existența mărimilor A, δ, L, S, d, η, care pe măsură ce procesul înaintează se pot schimba substanțial.

Pentru determinarea vitezei de descompunere este mult mai rațional să se utilizeze relația:

$$\frac{dc}{dt} = K_1(C - C_a), \qquad (17)$$

unde C_a este concentrația centrilor activi din faza solidă. Folosirea concentrației active, în locul suprafeței geometrice, este mai rațională, deoarece descompunerea nu este dependentă numai de suprafața geometrică a fazei solide din soluție. Aceasta este legată de energia determinată a interacțiunii soluției cu faza solidă coloidală, unde o însemnătate substanțială o au prezența centrelor active, care micșorează bariera energetică a transformării moleculelor soluției din stare metastabilă în cea labilă.

Valoarea concentrației active, care intră în relația (16), se poate determina astfel:

$$C_a(g/l) = \frac{C_a(\%)\ d}{100} \cdot 1\,000, \qquad (18)$$

unde C_a (%) se determină cu ajutorul ecuației obținute pe baza analizei politerme a soluției în echilibru:

$$C_a(\%) = 0{,}85+0{,}25\ (N-5{,}6) + [0{,}048+0{,}0081\ (N-5{,}6)] \quad (19)$$

Calculul densității soluțiilor de aluminat se poate face după relațiile obținute în lucrările [14]:

$$d = 1{,}070+0{,}0142\ (N-5)+0{,}008\ A-0{,}006\ (t-20)\ \text{pt.}$$

$$N = O-10\% \quad (20)$$

$$d = 1{,}141+0{,}0142\ (N-10)+0{,}009\ A-0{,}0006\ (t-20)\ \text{pt.}$$

$$N > 10\% \quad (21)$$

Presupunînd că hidroxidul precipitat în cursul descompunerii accelerează acest proces, se poate prezenta următorul model matematic:

$$\frac{dc}{dt} = -K(C - C_a)\ y;$$

$$\frac{dy}{dt} = -K_2\frac{dc}{dt}\ \text{pt.}\ t = 0;\ C \approx C_0;\ y = y^* \quad (22)$$

unde:

C_a este concentrația inițială de Al_2O_3 în soluție;

y^* — concentrația centrelor active la sfîrșitul perioadei de inducție.

Din rezultatele calculelor pe acest model și prin compararea cu dinamica experimentală [13], s-a acceptat părerea că asupra procesului de descompunere a soluțiilor de aluminat o influență determinantă o exercită schimbarea concentrației centrelor active. La descompunerea spontană a soluțiilor de aluminat în perioada inițială (perioada de inducție), viteza procesului este minimă, înregistrîndu-se doar o schimbare a structurii soluției, adică așa-zisa îmbătrînire. Această fază a procesului se termină o dată cu formarea germenilor. Apariția centrelor active duce la descompunerea vizibilă, avînd loc formarea inițială a hidratului microdispers cu activitate ridicată.

Bibliografie

1. Lainer, A. I., Fabricarea aluminei, Metallurghizdat, 1962.
2. Pines, R. și Haag, W. W. În: Am. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 2 471.
3. Herrmann, E. Z. Anorg. Chem., 1953, 274, 8–104.
4. Pazuhin, V. A. și Hayr, C. S., Moscova, nr. 22, 1962, p. 159.
5. Lippincott, E. K., Psellos, J. A. și Tobin, M. C. În: J. Chem. Physics, **20**, 1952, p. 536.
6. Iakamoto, K., Extractive metallurgy of aluminium, 1962, p. 175.
7. Jhan, K. F. și Plaetschke, H. În: Naturwiessenschaften, **38**, 1951, p. 302.
8. Russel, A. S. ș.a. A. Solubility and Density of Hidrate Alumina in Sodium Solutions, Metalam, **7**, 1955, p. 1 123.
9. Mașoveț, V. P. În: J. Prik, Him. XXXVIII, nr. 10, p. 2 342.
10. Wrigge, F. W., Ginsberg, H. În: Z. Anorg. Allgem. Chemie, **264**, 1951, p. 5–6.
11. Hüttig, W. și Ginsberg, H. În: Z. Anorg. Allgem. Chemie, 1956, Bd. 285, nr. 3–6, S, p. 160.
12. Kuznețov, S. I. În: J. Prikl. Him. XXXIII, 1960, b. 3.
13. Ponomarev, I. În: Țvetnaia metallurghia, nr. 2, 1967, p. 46.
14. Dibrov, I. A., Matveeva, V. P. și Mașoveț, V. M. K. În: Prikl. Him., nr. 10, 1964.

RECENZII

G. RICHTER: Atombau (**Structura atomului**), VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1970, 84, p. format 210 × 145 mm.

Recent a apărut în R. D. Germană o lucrare referitoare la structura atomului destinată școlilor de ingineri și de specialitate, care însă poate fi utilă și tehnicienilor din industria chimică, cum și tuturor celor interesați în probleme de structura atomului.

Structura acestei broșuri este deosebit de interesantă prin faptul că este oferită posibilitatea însușirii unor cunoștințe fără ajutorul profesorilor. După indicații date, cel interesat trebuie să studieze mai întîi partea de informație dintr-o lecție, apoi este pus să rezolve o serie de probleme și să se verifice singur dacă rezolvarea dată este justă sau greșită. Conținutul lucrării este divizat în trei capitole: Primul introductiv, se referă la calea care a condus la teoria modernă a atomului. Al doilea, care ocupă jumătate din broșură se ocupă cu modelul atomic al lui Bohr. Al treilea capitol este destinat modelului atomic în lumina mecanicii ondulatorie. Desigur datorită scopului lucrării de a fi un ghid pentru autocontrolul cunoștințelor însușite, partea informativă este redactată foarte succint, aproape schematic. În anexă sînt date cîteva indicații suplimentare.

Lucrarea se termină cu scheme care indică calea care trebuie urmată pentru a învăța structura atomului.

H. Pietsch şi M. Hirsch*

ELIMINAREA ARSENIULUI ŞI A METALELOR NEFEROASE ÎNTR-UN CUPTOR CU CUVĂ**

La prăjirea piritei pentru fabricarea acidului sulfuric se obţin cenuşi cu un conţinut ridicat de fier. După conţinutul lor de fier cenuşile se împart în următoarele grupe:

1) cenuşile cu un conţinut vătămător de cupru, zinc, plumb şi arsen sub limitele admise în siderurgie;

2) cenuşile cu un conţinut mare de metale neferoase şi foarte mici de arsen;

3) cenuşile cu conţinut ridicat de metale neferoase şi cu aproximativ 0,1% arsen;

4) cenuşile cu conţinut mai mare de metale neferoase şi cu 0,1 pînă la 0,5% arsen.

Procedeul LDK ar fi un procedeu convenabil pentru prelucrarea cenuşilor arătate la punctul 2, deoarece permite obţinerea unor pelete bune pentru furnale şi cu o recuperare superioară şi simultană a metalelor neferoase.

Procedeul LDK a fost dezvoltat de Duisburger Kupferhütte împreună cu Lurgi Gesellschaft für Chemie und Hüttenwesen din Frankfurt/Main într-o instalaţie semiindustrială, pentru a fi aplicat în industrie.

În figura 1 se prezintă fluxul tehnologic al procesului, care constă din următoarele operaţii mai importante: cenuşile se macină uscat pînă la fineţea necesară, se supun apoi peletizării pentru obţinerea peletelor crude care în continuare se usucă pe un uscător cu bandă şi se alimentează în cuptorul cu cuvă specială, împărţit în mai multe zone (fig. 2).

În partea superioară a cuptorului peletele se încălzesc în contracurent cu gazele arse pînă la temperaturi suficiente pentru întărirea lor. În acelaşi timp, conţinutul de sulf din cenuşi se reduce pînă la aproximativ 0,02%.

În partea centrală a cuptorului peletele vin în contact în contracurent cu un amestec de aer şi clor. Clorul reacţionează cu metalele neferoase formînd clorurile corespunzătoare, care la aceste temperaturi sînt volatile şi sînt aspirate separat sub zona de întărire. Clorurile se separă din gaze cu ajutorul unui epurator tip Venturi, şi cu un separator electric umed sînt trecute în soluţie.

Metalele neferoase se recuperează prin metodele binecunoscute de cementare şi de precipitare. În partea inferioară a cuptorului, peletele curate se răcesc în contracurent cu aer.

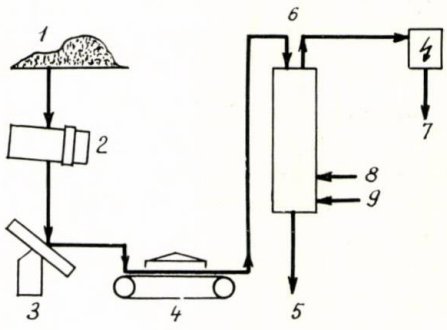


Fig. 1. Decuprarea piritelor prăjite prin volatilizare clorurată:

1 — cenuşă; *2* — măcinare; *3* — peletizare; *4* — uscarea peletelor; *5* — pelete prăjite; *6* — cuptor cu cuvă-clorurare; *7* — cloruri de metale neferoase; *8* — gaz de încălzire; *9* — clor.

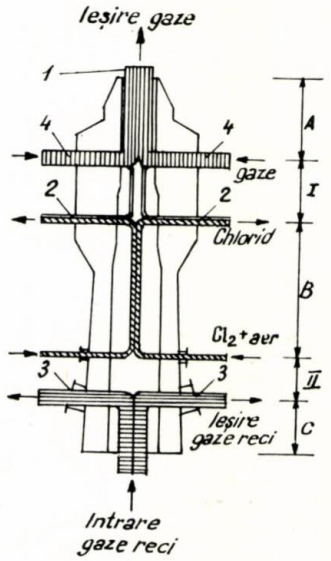


Fig. 2. Distribuirea gazelor în cuptorul de clorurare cu cuvă LDK:

1 — gaze de evacuare; *2* — zona de tratare A; *3* — gaze arse; *4* — zona intermediară I; *5* — cloruri; *6* — zona de tratare B; *7* — Cl_2 + aer; *8* — zonă intermediară II; *9* — evacuarea gazului de răcire; *10* — zonă de tratare C; *11* — intrare gaz de răcire.

* Societatea „Lurgi Gesellschaft für chemie und Hüttenwesen" — Frankfurt/Main.

** Comunicare prezentată la cel de al 39-lea Congres de chimie industrială, 7—11 sept. 1970, Bucureşti.

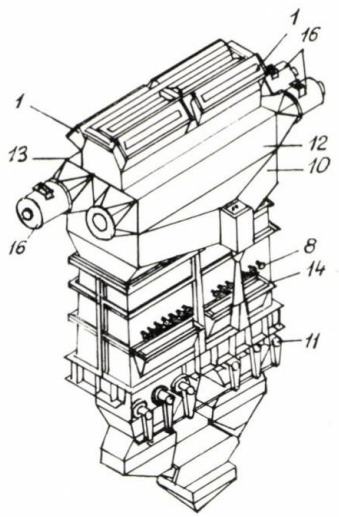


Fig. 3. Cuptor de clorurare cu cuvă de 500 t/zi.

În încercările efectuate pe scară semiindustrială în instalația de 100 t/zi s-a demonstrat faptul că trei curente de gaze pot fi menținute separat, în acest nou tip de cuptor.

Pe baza rezultatelor obținute a fost proiectată o instalație industrială unică de acest fel cu cuptorul cu cuvă pentru o producție de 500 t pelete/zi (fig. 3).

În atmosferă oxidantă, se elimină numai aproximativ 10—30% arsen. Se știe că arsenul se poate volatiliza numai ca o combinație trivalentă (sulfură, oxid sau clorură). Ca urmare a acestui fapt, volatilizarea arseniului poate fi intensificată prin introducerea în încărcătură, înainte de peletizare, a unor agenți de reducere, de exemplu cărbune.

Într-o serie de încercări efectuate în instalația de 100 t/zi cu cenuși conținînd 0,12% arsen, conținutul de arsen a putut fi redus pînă la 0,03—0,04%, la un adaos de 1% antracit.

Cu toate acestea, s-a dovedit că conținuturile reziduale de metale neferoase, la un consum de clor egal, sînt puțin mai ridicate decît atunci cînd se folosesc pelete uscate, fără adaos de cărbune. Aceasta se datorește faptului că reoxidarea efectuată nu a fost suficientă, aceasta fiind o premisă pentru o volatilizare suficientă a metalelor neferoase.

În consecință, acest procedeu nu poate fi utilizat decît pentru cenușile cu un conținut de maximum 0,1% arsen.

Pentru utilizarea cenușilor cu un conținut mai ridicat de arsen, procedeul LDK a fost precedat de o dezarsenizare într-o unitate separată de cuptoare cu cuvă. Prin aceasta a fost posibil să se stabilească condițiile optime atît pentru dezarsenizare, cît și pentru clorurare.

Cu toate acestea, trebuie să se menționeze faptul că procedeul în două trepte se poate folosi numai pentru cenușile care există deja sau pentru acelea obținute în instalațiile de prăjire, în care se efectuează o prăjire normală oxidantă.

Prin aplicarea acestui procedeu, peletele uscate, avînd un adaos de 1—2% cărbune, sînt preîncălzite la temperaturi de aproximativ 1 100°C în primul cuptor cu cuvă, folosindu-se gazele de ardere cu un conținut de 2—4% O_2. Utilizarea adaosului de cărbune și prezența sulfurilor în cenuși asigură reducerea oxidului feric la magnetită. În timpul acestei operații se formează combinațiile trivalente de arseniu, care la aceste temperaturi sînt volatile. În același timp, s-a realizat o desulfurare pînă la un conținut rezidual de aproximativ 0,05% sulfură. În partea inferioară a cuptorului se răcesc și se reoxidează peletele.

Peletele fiind pregătite preliminar, se întăresc după aceasta într-o atmosferă oxidantă în treapta a doua a procesului, unde are loc și clorurarea, iar metalele neferoase se volatilizează, fiind antrenate cu amestecul de clor gazos și aer.

Volatilizarea arseniului depinde de: calitatea și cantitatea cărbunelui; temperatura de întărire și conținutul de O_2 în gazele arse.

Influența acestor factori a fost studiată în numeroase încercări de laborator. Pe baza rezultatelor obținute în instalația de cuptoare cu cuvă de 3 t/zi, au fost efectuate în colaborare cu Societatea Lurgi din Frankfurt încercări pe scară semiindustrială.

În continuare se vor prezenta rezultatele încercărilor de laborator. În legătură cu aceasta, se menționează faptul că din cauza înălțimii mici a stratului provenit de la o încărcătură de pelete de 200—300 g, dezarsenizarea care se face în cuptorul de laborator poate furniza numai informații de bază pentru viitoarea exploatare continuă pe scară semiindustrială a cuptorului cu cuvă. După cum se va arăta mai tîrziu, dezarsenizarea este mult mai intensă în cuptorul cu cuvă, decît în cuptorul de laborator.

1. **Dependența de calitate a cărbunelui**

Rezultatele încercărilor sînt arătate în tabela 1.

Tabela 1

VOLATILIZAREA ARSENIULUI ÎN FUNCȚIE DE TIPUL CĂRBUNELUI

Tip de cărbune	As %
Cărbune de Lonea	0,021
Cocs	0,024
Cărbune de Lonea semicarbonizat	0,042
Antracit	0,054

Conținut de arsen în cenușă 0,22%; Temperatură 1 100 °C; Conținut de O_2 3%; Conținut de C_{fix} 1% cărbune de Lonea

Cenușile utilizate au avut un conținut de arsen de 0,22%.

Au fost menținuți constanți următorii factori: conținutul de carbon fix (1%), temperatura de întărire (1100°C) și conținutul de O_2 în gazele de ardere (3%).

Conținuturile reziduale de arsen din peletele întărite arată clar dependența de calitate a cărbunelui. Cărbunele de la Lonea din România este foarte bituminos, conținînd 45% carbon fix și 41% substanțe volatile avînd o cantitate mică de arsen (0,021%). Conținutul rezidual de arsen (0,024%) adăugat cu cocsul, care se utilizează ca agent de reducere, a fost puțin mai ridicat.

Cu toate acestea, folosirea cocsului Lonea și a antracitului a condus la ridicarea conținutului de arsen la 0,042 sau 0,054%.

2. Dependența de temperatura de întărire

În încercările arătate în tabela 2 s-au folosit cenușile conținînd 0,22% arsen menținîndu-se constanți următorii factori: conținutul de carbon fix (1%); calitatea cărbunelui Lonea și conținutul de O_2 în gazele de ardere (3% O_2).

Tabela 2

VOLATILIZAREA ARSENIULUI ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ

Temperatura, °C	As, %	Fe^{2+}, %
900	0,22	6,1
1 000	0,15	8,4
1 100	0,10	11,0
1 200	0,06	16,9

Cenușă: 0,22% As; 6,8% Fe^{2+}; Conținut de O_2: 3%; Conținut de C_{fix}: 1% cărbune Lonea

La o temperatură de întărire de 900°C, conținutul rezidual de arsen a rămas neschimbat. La temperatura de 1100°C s-a produs deja o slabă volatilizare, dar conținutul rezidual de arsen continuă să rămînă ridicat (0—15%). Valoarea optimă se obține la 1 200°C, cînd aproape tot fierul prezent se găsea sub formă de magnetită.

3. Dependența de cantitatea de cărbune

Cenușile folosite au avut un conținut de arsen de 0,54% (tabela 3).

Tabela 3

VOLATILIZAREA ARSENIULUI ÎN FUNCȚIE DE CANTITATEA DE CĂRBUNE

Adaus de C	As, %	Fe^{2+}, %
0	0,44	0,17
0,5	0,37	2,1
1,0	0,21	5,64
1,5	0,09	10,1
2,0	0,06	11,9

Cenușă: 0,54% As; 2,6% Fe^{2+}; Temperatură: 1 100°C; Conținut: O_2 3%; Tipul de cărbune: cărbune de Lonea

Au fost menținuți constanți următorii factori: calitatea cărbunelui Lonea; conținutul de O_2 în gazele de ardere (3%) și temperatura de întărire (1000°C).

Conținutul rezidual de arsen a fost redus la 0,44% fără să se folosească adaos de cărbune. Reducerea necesară a fost asigurată prin conținutul de sulfuri al cenușilor. În timp ce conținutul de carbon a crescut la 2% conținutul rezidual de arsen s-a micșorat o dată cu mărirea eficienței reducerii de la 0,54 la 0,06%, și aceasta cu tot conținutul de arsen inițial ridicat.

Pe baza rezultatelor încercărilor de laborator, au fost efectuate mai multe serii de încercări în cuptorul experimental de 3 t/zi.

În acest cuptor, peletele întărite nu au mai fost răcite cu aer ca într-o instalație industrială, ci au fost răcite indirect cu apă. Întrucît nu se produce reoxidare, eficiența reducerii poate fi verificată după întărire. Într-o primă serie de încercări s-au folosit pelete uscate produse din cenuși cu conținut de arsen de 0,22% și conținut variat de cărbune de Lonea. Temperatura de întărire a fost de aproximativ 1 100°C și conținutul de O_2 (tabela 4) al gazelor de încălzire a fost de 3—3,3%.

Tabela 4

REZULTATELE EXPERIENȚELOR SEMIINDUSTRIALE ÎN FUNCȚIE DE CONȚINUTUL C_{fix} (cărbune de Lonea)

Timpul, min	Conținut O_2, %	C, %	As, %	Fe^{2+}, %	S, %
1	3,0	1,0	<0,01	—	—
2	3,3	1,0	0,01	9,6	0,18
3	3,3	1,0	0,01	13,6	—
12	2,9	0,75	0,05	1,3	0,015
13	3,2	0,75	0,08	—	—
14	3,3	0,75	0,09	—	—
23	2,9	0,5	0,08	—	—
24	3,0	0,5	0,08	2,5	0,016
1	3,0	0,5	0,1	—	—

Cenușă: 0,22% As; 6,8% Fe^{2+}; 2,1% S total

Conținuturi reziduale de arsen foarte reduse, de 0,01%, s-au constatat la un conținut de carbon fix 1% și la conținutul de fier bivalent de 9,6—13,6%. Desulfurarea (0,18% sulfură) nu a fost încă completă. În timpul răcirii peletelor cu aer, așa cum s-a avut în vedere într-un cuptor industrial și în timpul întăririlor în treapta a 2-a a procedeului, adică la clorurare conținutul de sulfură este coborît la valori reziduale suficient de mici. Cu toate acestea, provoacă apariția în gaze de SO_2 care reclamă o instalație de epurare a gazelor mai extinsă.

Dacă conținutul de C scade de la 1% la 0,5%, de exemplu, atunci procentul de sulfură se poate reduce în timpul dezarsenizării, dar este diminuată volatilizarea arseniului.

După cum se vede din tabela 5 este posibil să se elimine atît arseniul, cît și sulful, dacă se reduce cantitatea de cărbune adăugată și dacă se reglează conținutul corespunzător de O_2 din gazele de ardere. Rezultate optime se pot obține, de exemplu, la un conținut de 0,75% C și la un conținut de O_2 micșorat de la aproximativ 3,5 la 1,4—2% O_2.

Rezultatele menționate dovedesc că metoda adoptată conduce la conținuturi reziduale de arsen și sulf foarte mici în cenușile peletizate.

În încercările următoare care corespund celei de a 2-a trepte de clorurare, s-a studiat volatilizarea metalelor neferoase din peletele dezarsenizate.

Influențele variate ale dezarsenizării anterioare asupra volatilizării metalelor neferoase în timpul clorurării au fost mai întîi studiate în numeroase încercări de laborator. Cu toate acestea, trebuie să se menționeze faptul că, rezultatele încercărilor nu

Tabela 5

REZULTATELE EXPERIENȚELOR SEMIINDUSTRIALE VOLATILIZAREA ARSENIULUI ÎN FUNCȚIE DE CONȚINUTUL DE O_2 CENUȘE

Timp, min	O_2—cenuşe, %	As, %	Fe^{2+}, %	S, %
20	3,4	0,1	0,84	0,014
21	3,4	0,1	—	—
22	3,5	0,12	—	—
1	2,2	0,05	1,3	0,013
2	2,0	0,03	—	—
3	1,9	0,007	4,2	—
16	1,4	<0,003	6,6	0,015
17	1,2	0,01	—	—
18	1,4	0,006	—	—

Cenuşe: 0,22% As; 6,8% Fe^{3+}; 2,1 S total; 0,75% cărbune de Lonea

pot să furnizeze decît informații de bază și că într-o exploatare continuă conținuturile absolute obținute au fost mai mici, așa cum se constată în tabela 6.

Tabela 6

INFLUENȚA DEZARSENIZĂRII ASUPRA ELIMINĂRII METALELOR NEFEROASE LA CLORURARE, ÎN FUNCȚIE DE TIPUL CĂRBUNELUI

	As, %	Cu, %	Zn, %	Pb, %
Cărbune Lonea	0,008	0,025	0,43	0,04
Cărbune Lonea semicarbonizat	0,011	0,029	0,42	0,05
Cocs	0,008	<0,01	0,58	0,11
Antracit	0,011	0,029	0,42	0,05

Analiza cenușii 0,22% As; 0,61% Cu; 1,0% Zn; 0,39% Pb
Necesar de clor exces 100%

1. *Influența calității cărbunelui*

Cenușile au avut următoarea compoziție: 0,22 As, 0,61% Cu, 1,0% Zn, 0,39% Pb.

Au fost menținuți constanți următorii factori:

a) în timpul dezarsenizării: conținutul de C (1%), temperatura de intrare (1 100°C) și conținutul de O_2 în gazele de ardere (3%);

b) în timpul clorurării: temperatura de întărire (1 200°C), exces de clor 100%, concentrația clorului (20% Cl_2), timpul de clorurare (30 min).

Cînd s-a depășit temperatura de dezarsenizare de 1 080°C, volatilizarea cuprului și a zincului a fost considerabil diminuată.

Tabela 7

INFLUENȚA DEZARSENIZĂRII ASUPRA ELIMINĂRII METALELOR NEFEROASE LA CLORURARE, ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURA DEZARSENIZĂRII

Temperatura, °C	As, %	Cu, %	Zn, %	Pb, %
1 080	0,045	0,005	0,5	—
1 100	0,03	0,024	0,77	0,001
1 150	0,03	0,07	0,96	0,001

Analiza cenușii 0,56% As; 0,41% Cu; 1,3% Zn; 0,5% Pb. Necesarul de clor exces 100%; 0,5% cărbune Lonea.

Conținutul rezidual de arsen de 0,045% la o temperatură de dezarsenizare de 1 080°C este mare și el poate fi micșorat la 0,03% arsen, prin optimizarea conținutului de O_2 al gazelor de ardere în timpul desfășurării procesului de dezarsenizare.

2. *Influența cantității cărbunelui* (tabela 8)

Cenușile au următoarea compoziție: 0,56% As, 0,41% Cu, 1,3% Zn, 0,5 % Pb.

Tabela 8

INFLUENȚA DEZARSENIZĂRII ASUPRA METALELOR NEFEROASE LA CLORURARE, ÎN FUNCȚIE DE CANTITATEA DE CĂRBUNE

C, %	As, %	Cu, %	Zn, %	Pb, %
0	0,40	0,014	0,36	0,028
0,5	0,03	0,024	0,77	0,001
0,75	0,015	0,083	0,81	—

Analiza cenușii 0,56% As; 0,41% Cu; 1,3% Zn; 0,5% Pb. Necesarul de clor: exces 100%. Tipul de cărbune: cărbune de Lonea. Conținut O_2, 1%

Au fost menținuți constanți următorii factori:

a) în timpul dezarsenizării: temperatura de întărire (1 100°C), conținut de O_2 în gazele de ardere (1%), calitatea cărbunelui Lonea;

b) în timpul clorurării: temperatura de întărire (1 200°C), consumul dublu stoichiometric de clor, concentrația clorului (10% Cl_2), timpul de clorurare (30 min).

Continutul de arsen a putut fi redus numai la 0,40%, în cazul cînd nu s-a utilizat adaos de cărbune.

Introducerea a 0,5% C înainte de peletizare a avut ca urmare o volatilizare a arseniului suficientă, dar o dezvoltare considerabilă a volatilizării cuprului și, în special, a zincului.

În concluzie, se poate afirma că trebuie să se urmărească o dezarsenizare cît mai continuă, cu condiția ca, în special, volatilizarea zincului să fie preîntîmpinată.

Pentru dezarsenizare trebuie menținută: temperatura de întărire maximă 1 100°C, un conținut de carbon de aproximativ 0,5% sub formă de cărbune foarte bituminos și un conținut de 1—2% O_2 în gazele de ardere.

În încheiere se pot arăta cîteva cifre care au fost confirmate în încercările semiindustriale:

Peletele produse în acest proces în două trepte au avut următoarea compoziție:

Cu : 0,02—0,04%; Zn : 0,2—1,4%; Pb : 0,01%;
As : 0,01—0,03%.

Într-o serie de încercări mai recent efectuate în cuptorul de 3 t/zi din Frankfurt, s-a putut dovedi că ambele trepte ale procesului, și anume dezarsenizarea și volatilizarea clorurantă a metalelor neferoase, pot fi efectuate într-un singur agregat.

Pornindu-se de la un material cu un conținut 0,6% As, se pot produce pelete cu numai 0,01—0,03 As.

În același timp, conținutul de cupru a fost redus de la 0,45 la 0,05%, plumbul de la 0,5 la 0,05% și zincul de la 1,3 la aproximativ 0,3%.

R. Russu, Gabriela Gheorghe, Ruxandra Ioniță și T. Filotti

GRANULAREA SITELOR MOLECULARE

II. LIANT, AMESTEC BENTONITĂ ȘI CAOLINĂ

Într-o lucrare anterioară [1] s-au prezentat datele experimentale obținute la studiul condițiilor de liere și de extrudere a cristalelor de sită moleculară, utilizînd ca liant amestecuri de bentonită și caolină. În această lucrare se vor prezenta date experimentale legate de transformarea ireversibilă a liantului în timpul calcinării granulelor.

Caracteristicile sitei moleculare, ale bentonitei de Tufări și a caolinei de Aghireș utilizate în studiu, precum și modul de lucru au fost prezentate anterior și deci, asupra lor nu se va mai reveni.

Granulele de site moleculare obținute prin extrudere au fost uscate în etuvă la 100°C pînă la greutate constantă, apoi au fost calcinate într-un cuptor electric. Viteza de încălzire a cuptorului a fost de 200°C/h. După calcinarea în condițiile urmărite, probele au fost păstrate în exicator, apoi au fost analizate din punctul de vedere al rezistenței mecanice la compresiune, al capacității de adsorbție, iar în unele cazuri s-a urmărit aspectul suprafeței granulelor, fotografiind la microscopul electronic replicile de carbon [2].

Astfel, în figura 1 sînt prezentate cristalele de sită moleculară de tip A utilizate în studiu, fotografiate la microscopul electronic. Se observă forma cubică caracteristică, cu muchiile tăiate, unghiurile fețelor și omogenitatea suprafeței. Datorită modului de lucru (cu replici), cristalele nu se pot fotografia în întregime. Din acest motiv, în fotografii apar numai „bucăți" de replici, care dau impresia că s-au produs ruperi de cristale.

În figura 2 au fost fotografiate cu aceeași tehnică caolina, bentonita și un amestec în părți egale de caolină și bentonită, calcinate la 600°C. Astfel se vede, că se poate deosebi și pe această cale o caolină de o bentonită sau de un amestec granulat. Caolina (fig. 2 *c*) se caracterizează prin existența unor agregate mici, de formă sferică, cu suprafața neregulată, aglomerate în bucăți mai mari de formă neregulată, dar cu conturul rotunjit, fără suprafețe plane. Bentonita (fig. 2 *b*) se prezintă ca o suprafață continuă, ondulată, eventual zone plate destul de întinse, în care, din loc în loc apar încrustate spărturi de formă neregulată.

Amestecul de bentonită și caolină (fig. 2 *a*), realizat pe cale umedă, prin mojarare, a fost extrus și calcinat, după care, ca și probele de bentonită și de caolină, a fost măcinat grosier și fotografiat prin intermediul replicilor. Fotografiile (fig. 2 *a*) redau un aspect caracteristic. Suprafața granulelor este neregulată, dar într-un sens compactă și omogenă. Astfel, se pot recunoaște granule de caolină înglobate în bentonită, granule ce apar ca denivelări proeminente. De asemenea apar și formațiuni ce nu erau vizibile în fotografiile celor doi componenți individuali, și anume aglomerate de formă caracteristică, cu vagi tendințe geometrice, o anumită tendință de simetrie și repetare a suprafeței etc.

Pentru a lămuri oarecum aspectul apariției acestor forme, în figura 3 se prezintă fotografiile amestecului de bentonită și caolină uscat (*a*) și calcinat (*b*) la 700°C. Este evident cum, în proba uscată, bentonita a înglobat omogen caolina, cu un strat continuu cu suprafață relativ plană. După calcinare, cu cît temperatura a fost mai ridicată (fig. 2 și 3), suprafața s-a reorganizat mai puternic. În fotografiile amestecurilor calcinate, apar unele caracteristici ale noilor componenți formați în timpul calcinării. Literatura de specialitate [1] menționează, de altfel, faptul că la peste 600°C caolina și bentonita suferă transformări ireversibile.

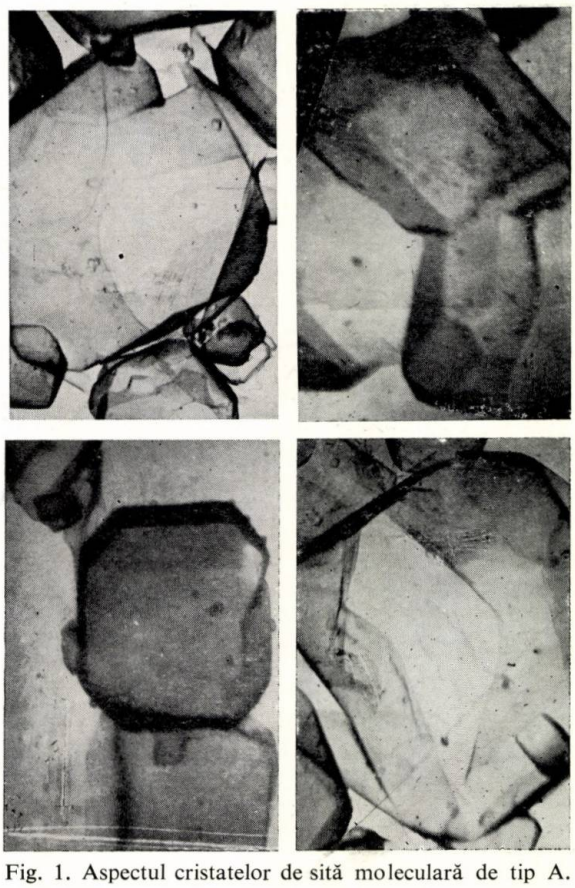
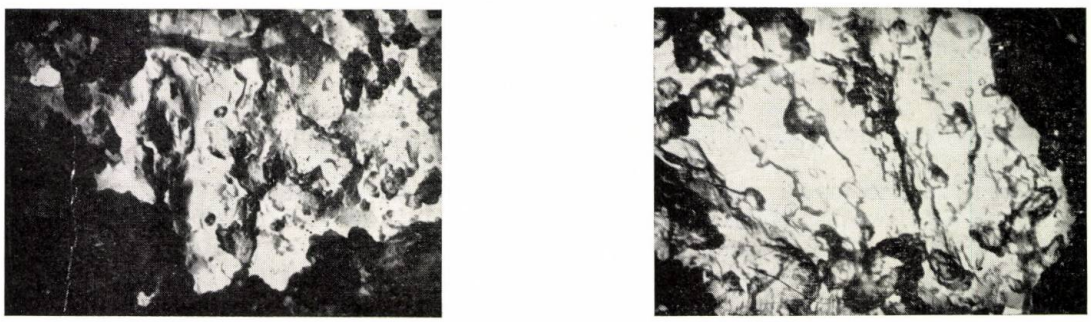
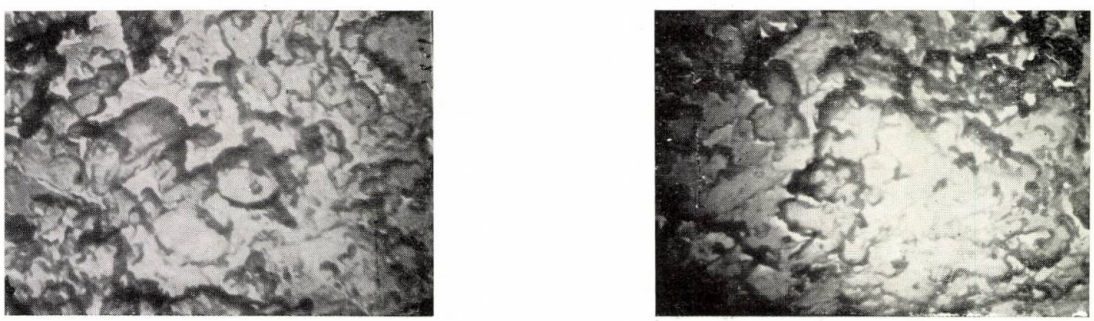


Fig. 1. Aspectul cristatelor de sită moleculară de tip A.

a — amestec;

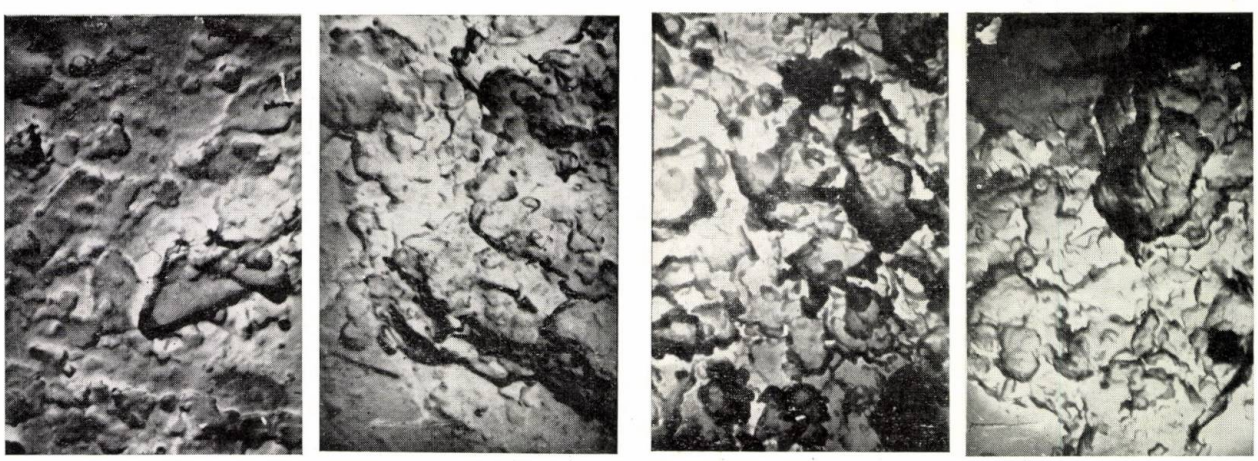


b — bentonită;



c — caolină.

Fig. 2. Aspectul caolinei, bentonitei și a unui amestec de caolină și bentonită, calcinate la 600°C, fotografiate la microscopul electronic:



a — necalcinat.

b — calcinat;

Fig. 3. Aspectul amestecului de caolină și bentonită (fotografiat la microscopul electronic) înainte și după calcinare:

În figura 4 este arătat modul cum variază rezistența mecanică la compresiune și capacitatea de adsorbție a unor granule obținute prin extruderea amestecurilor de bentonită-caolină. Capacitatea de adsorbție a benzenului s-a determinat cu o balanță cu spirală din cuarț [3], iar rezistența mecanică la compresiune, cu ajutorul unui aparat hidraulic cu piston [4].

Cristalele sitelor moleculare de tip A, în ale căror pori nu pot pătrunde molecule cu dimensiuni mai mari de 4 Å, adsorb totuși cantități foarte mici de benzen (diametrul critic 6 Å) în porii formați accidental între cristale. Astfel, se poate caracteriza porozitatea secundară a acestora, porozitate ce afectează selectivitatea de adsorbție. Alături de porozitatea formată între cristale, sitele moleculare de tip A granulate mai adsorb cantități mici de benzen și în sistemul de pori ai liantului. În timpul granulării, liantul „îmbracă" cristalele de sită moleculară și le menține sub formă de granulă, micșorînd porozitatea secundară datorită „împachetării" lor, astfel că, în final, porozitatea secundară a unor granule este un rezultat al interacțiunii liant — sită moleculară. Din acest motiv s-a urmărit variația capacității de adsorbție a benzenului de către amestecurile de bentonită-caolină (fig. 4). S-a constatat că aceasta este foarte mică și nu variază liniar cu compoziția, ci trece printr-un maxim la o concentrație de circa 30% caolină în amestec. Rezistența mecanică variază, însă, în sens descrescător cu creșterea cantității caolinei din amestec.

Temperatura de calcinare are un efect favorabil atît asupra capacității de adsorbție a benzenului, cît și a rezistenței mecanice. Astfel, capacitatea de adsorbție în porozitatea secundară scade cu creșterea temperaturii de calcinare, iar rezistența mecanică crește.

În figura 5 se prezintă tot influența temperaturii de calcinare, dar de data aceasta asupra unui amestec de 20% liant și 80% cristale de sită moleculară. Și în acest caz, creșterea temperaturii de calcinare favorizează creșterea rezistenței mecanice, dar nu are o influență apreciabilă asupra capacității de adsorbție a apei de către sita moleculară granulată, ceea ce arată că în timpul calcinării nu se modifică în mod sensibil porozitatea probei granulate. În legătură cu figura 5, trebuie remarcat faptul că deși rezistența mecanică crește cu creșterea temperaturii de calcinare, temperatura nu poate depăși valoarea de 750°C fără să afecteze structura cristalină a sitei moleculare, care nu mai este stabilă peste această limită.

În figura 6 este prezentat aspectul unei probe de sită moleculară granulată cu 20% liant (amestec de caolină și bentonită în proporție de 1/4). În fotografii se observă, existența unor muchii și suprafețe caracteristice cristalelor sitei moleculare de tip A, „îmbrăcate" într-un strat destul de neomogen de liant. De asemenea, apare o deosebire și între clișeele ce prezintă proba granulată cu cantitate mai mică de apă și proba granulată cu apă în exces. Astfel, în primele două clișee, apar unele suprafețe mici de cristale complet libere de liant, în timp ce în următoarele două, nu mai poate fi distins decît vag conturul cristalelor în ansamblu.

În figura 7 sînt prezentate variațiile capacității de adsorbție și ale rezistenței mecanice a sitelor moleculare granulate în funcție de cantitatea de liant utilizată la formarea granulelor. Astfel, capacitatea de adsorbție scade, oarecum, proporțional cu creșterea cantității de liant, cu circa o unitate pentru creșterea cantității de liant cu 7,5% gr. Rezistența mecanică variază mai mult. La un conținut de 15% liant, ea este situată în jurul valorii de 1 kg/mm² secțiune, în timp ce la 22,5% liant, ea este mai mare de 2 kg/mm², deci o creștere de la simplu la dublu. De asemenea se observă o comportare diferită a celor două probe și în funcție de cantitatea de apă utilizată la formarea granulelor.

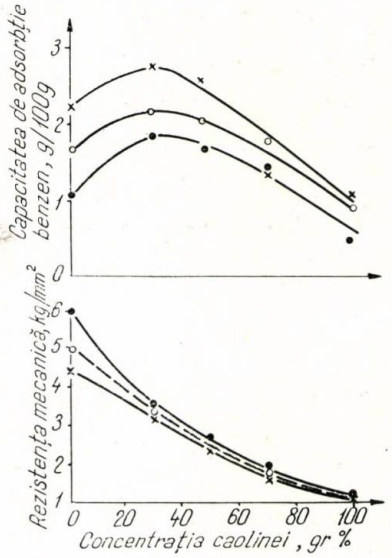


Fig. 4. Dependența rezistenței mecanice și a capacității de adsorbție a amestecurilor de bentonită și caolină calcinate:
x — 600°C; 0 — 700°C; ● — 800°C.

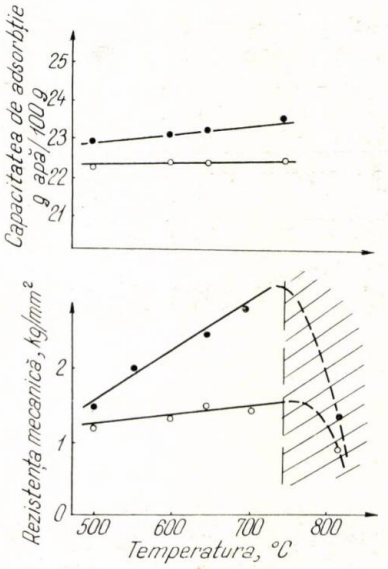
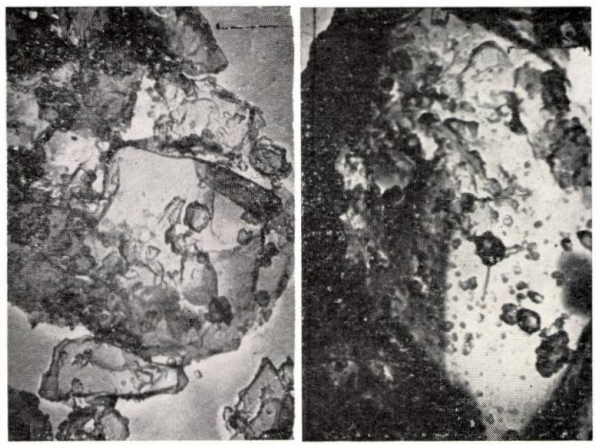
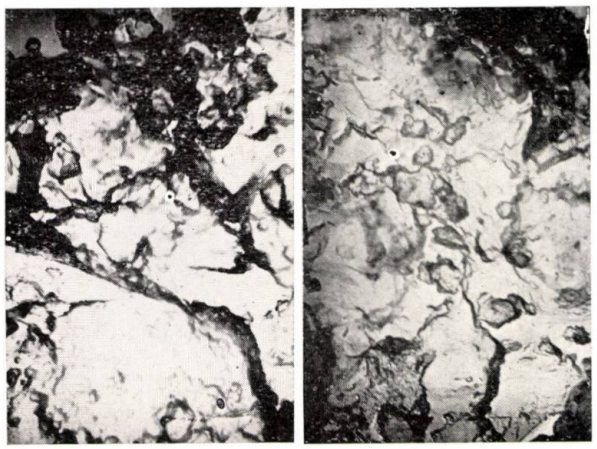


Fig. 5. Dependența rezistenței mecanice și a capacității de adsorbție a sitelor moleculare granulate cu 20% liant, de temperatura de calcinare:
o — umiditatea pastei 37,5%; ● — umiditatea pastei 43%.



a — cu 37,5% apă



b — cu 43% apă

Fig. 6. Aspectul sitei moleculare granulate cu 20% liant și cantități diferite de apă (calcinate la 650°C):

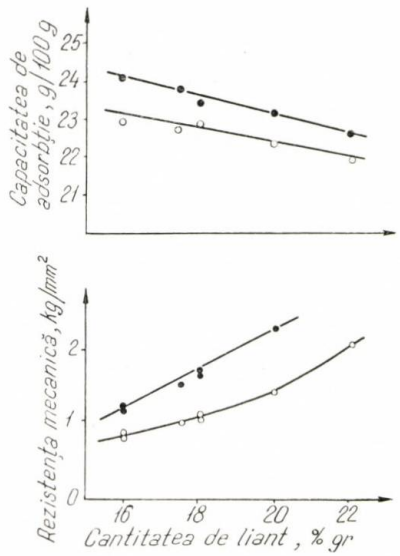


Fig. 7. Dependența rezistenței mecanice și a capacității de adsorbție a sitelor moleculare granulate de cantitatea de liant (calcinate la 650°C):
o — umiditatea pastei 37,5%; ● — umiditatea pastei 43%.

Discuții

Rezultatele celor trei metode de analiză prin care s-a urmărit comportarea sitelor moleculare în operația de granulare (determinarea capacității de adsorbție, a rezistenței mecanice și a aspectului microscopic) vor fi comentate succesiv.

Comparînd seriile de clișee ce prezintă cristalele sitei moleculare de tip A negranulată, cele ale bentonitei și caolinei și ale probei de sită cu liant se pot face o serie de constatări. Astfel, caolina calcinată se deosebește mult ca aspect microscopic de bentonita calcinată (fig. 2). Amestecul lor necalcinat păstrează, în general, aspectul bentonitei.

După calcinare, aspectul amestecului bentonită caolină se modifică radical. Suprafața se reorganizează, apar grupări spațiale distincte (fig. 2, *a*, și 3, *b*) de dimensiuni variate, legate între ele prin puncte sau suprafețe mici de contact, situație care generează un sistem variat și complicat de pori. Suprafața specifică a unui astfel de amestec calcinat crește foarte mult. Ceea ce este interesant este faptul că creșterea temperaturii de calcinare, favorizează această organizare (fig. 2 și 3) a masei și a suprafeței granulelor. De aici concluzia, că pentru a asigura un maximum de pori în interiorul liantului granulele trebuie calcinate la o temperatură ridicată (700°C). Creșterea temperaturii de calcinare nu numai că amplifică sistemul de pori prin transformarea masei compacte a amestecului bentonită-caolină într-o masă eterogenă de agregate lipite, dar mărește și dimensiunea acestor agregate, și odată cu ea și dimensiunea canalelor și porilor. Pori de dimensiuni mari, din punctul de vedere al adsorbției, înseamnă difuziune ușoară a substanțelor ce se adsorb, în interiorul structurii, deci capacitate dinamică de adsorbție mărită.

Granulînd cristalele prezentate în figura 1, cu dimensiuni de ordinul micronilor, cu amestec de bentonită și caolină 4/1 în proporție de 20% gr. s-au obținut niște granule al căror aspect este prezentat în figura 6. În ansamblu, se vede că liantul a „îmbrăcat" mai mult sau mai puțin omogen cristalele, agregatele de liant făcînd contacte între suprafețele cristalelor învecinate. Conform celor constatate în cazul amestecului de liant fără sită moleculară, și aici, după calcinare, suprafața nu mai este omogenă. Masa de cristale și liant are aspectul unui burete, se disting pori, canale, zone libere. Din acest punct de vedere liantul este, deci, foarte bun: „lipește" și menține ansamblul de cristale în forma dată, lăsînd totodată liber accesul spre suprafețele cristalelor. Luîndu-se în considerare structura sitei moleculare de tip A, în care pori din trei direcții [5, 6] comunică între ei prin interiorul unor cavități, se poate afirma că dacă prin liere cu acest amestec, liantul obturează accesul la o față a unui cristal, datorită structurii sitei, accesul spre porii și cavitățile din acea zonă a cristalului este posibil prin alte fețe, ceea ce duce, bineînțeles, la menținerea capacității de adsorbție statice la o valoare egală sau foarte apropiată de a sitei moleculare negranulate.

Referitor la figura 6 se mai poate face o observație în legătură cu influența umidității pastei asupra omogenității granulelor. Astfel, dacă se pleacă de la o pastă cu umiditate mai mare, aceasta permite liantu-

lui o repartizare mai uniformă printre cristale și o „îmbrăcare" mai omogenă (fig. 6). La o umiditate suficientă pentru extrudere, unele dintre cristale rămîn cu fețele parțial libere, ceea ce ar putea constitui un avantaj din punctul de vedere al ușurinței adsorbției, dar de asemenea poate sugera presupunerea că rezistența mecanică nu va avea o valoarea egală cu cea a probelor omogene făcute cu exces de umiditate.

Pentru a se putea aprecia contribuția fiecăruia dintre cei doi componenți ai liantului la conferirea unei rezistențe mecanice granulei, cît și la modificarea porozității secundare, s-au urmărit aceste două caracteristici pe amestecuri sintetice în diferite proporții (fig. 4). Astfel, rezistența mecanică la compresiune, exprimată în kg/mm^2 secțiune de granulă, variază aproape liniar cu conținutul de caolină. Probe de bentonită calcinată au rezistența mecanică de 4,3—6 kg/mm^3 în funcție de temperatura de calcinare. Pe măsură ce crește concentrația caolinei în amestec, rezistența mecanică scade, ajungînd ca la 100% caolină să fie în jurul valorii de 1 kg/mm^2 sau chiar mai mică. Din figură rezultă că creșterea temperaturii de calcinare favorizează creșterea rezistenței mecanice. Deși, din punctul de vedere al granulării sitelor moleculare, chiar temperatura de 800°C este exagerată pentru calcinare, s-au făcut încercări orientative de calcinare de 900°C, pentru a se vedea dacă influența temperaturii se menține pozitivă. La această temperatură s-au obținut rezistențe de pînă la 10 kg/mm^2. Trebuie să se arate, totuși, că o pastă de bentonită preparată în mod special și calcinată la 700°C a avut o rezistență mecanică de 8,3 kg/mm^2, dar întrucît metoda nu s-a încadrat în tehnologia uzuală de granulare, s-a menționat doar informativ.

O comportare interesantă are acest amestec liant din punctul de vedere al capacității de adsorbție pentru benzen. Bentonita, în general, adsoarbe cantități duble față de cele adsorbite de caolină. Amestecurile lor, însă, cînd concentrația caolinei este în jurul valorii de 30%, adsorb aproape de trei ori cît adsoarbe caolina singură. Pentru a explica această comportare, trebuie să ne referim la figurile 2 și 3 și să presupunem că, la această concentrație, raportul între agregatele de caolină cu dimensiuni sub 1μ și masa compactă de bentonită permit organizarea la temperatură ridicată a unei suprafețe cu maximum de accesibilitate, în sensul unui număr sporit de pori. La un conținut mai mare de bentonită, probabil, masa este prea compactă (fig. 2), iar la un conținut mai mare de caolină, numărul de pori va fi mai mic și de dimensiuni mai mari (0,5μ). Față de diametrul critic al moleculei de benzen (6,7 Å[7]), acești pori sînt cu trei ordine de mărime mai mari, iar ceea ce condiționează adsorbția este numărul de pori, nu și dimensiunea lor (în acest caz).

Rezultatele din figura 4 referitoare la amestecu bentonită-caolină sînt confirmate și de cele din figura 5 referitoare la granule de sită moleculară cu liant, în care proporția bentonită-caolină a fost de 4/1. Astfel, cu cît crește temperatura de calcinare, cu atît rezistența mecanică a granulelor crește și ea. Creșterea nu este prea mare în cazul granulelor formate din pastă cu apa necesară extruderii, dar este sensibilă în cazul granulelor obținute cu apă în exces. Aceste date sprijină cele afirmate anterior asupra modului de organizare a liantului în funcție de temperatură.

Capacitatea de adsorbție este destul de puțin influențată de creșterea temperaturii de calcinare și este de aceeași anvergură cu cea din figura 4 (pentru extruderea cu apă în exces). În cazul figurei 5, capacitatea de adsorbție aproape constantă pentru apă arată că proporția de 1/5 liant față de cristale lasă suficient de mulți pori liberi din structura cristalină, astfel ca prin difuziune adsorbantul să completeze întregul sistem de pori și cavități al sitei moleculare.

Dependența capacității de adsorbție și a rezistenței mecanice a granulelor, în funcție de cantitatea de liant (fig. 7), arată o corelație logică. Cu cît crește cantitatea de liant, scade capacitatea totală de adsorbție a granulelor (care vor conține proporțional mai puțină sită și mai mult liant inert) și crește rezistența mecanică, dată tocmai de cantitatea sporită a acestuia. În acest caz, explorarea variației rezistenței mecanice pe granule cu mai mult de 22,5% liant nu este interesantă, deși ea va fi mai mare, întrucît capacitatea de adsorbție în ansamblu se diminuează prea mult și duce tocmai la pierderea unei caracteristici specifice sitelor moleculare, capacitate de adsorbție ridicată.

Materialul experimental prezentat a permis stabilirea unor condiții de formare și de tratare a granulelor de sită moleculară de tip A cu liant, amestec de bentonită-caolină, astfel încît să se obțină site moleculare granulate cu o capacitate de adsorbție de peste 24 g apă/100 g sită și rezistență mecanică de peste 2 kg/mm^2 secțiune.

De asemenea, studiul fotografiilor replicilor efectuate la microscopul electronic a permis fundamentarea explicațiilor privind comportarea sitelor moleculare granulate.

Eibfiografie

1. Russu, R. și Filotti, T. În: Rev. Chimie, **19**, nr. 3, 1968, p. 157.
2. Russu, R. și Ioniță, R. În: Rev. Chimie, **21**, nr. 8, 1970, p. 478.
3. Russu, R. și Filotti, T. În: Petrol și Gaze, **19**, supl. 1967, p. 84.
4. Oprescu, I. și Russu, A. În: Analele st. Univ. A. I. Cuza — Iași St. Ch. **XII**, nr. 1, 1966.
5. Russu, R. și Petruc, F. În: Rev. Chimie, **17**, nr. 1, 1955, p. 32.
6. Russu, R. și Georgescu, A. În: Petrol și Gaze, **17**, nr. 4, 1966, p. 162.
7. Russu, R. și Ghejan, I. În: Petrol și Gaze, **21**, nr. 11, 1970, p. 670.

CURS POSTUNIVERSITAR DE „CROMATOGRAFIE ÎN FAZA GAZOASĂ"

Universitatea din București — catedra de teoria cinetică a materiei și cinetică chimică organizează un curs postuniversitar de « Cromatografie în faza gazoasă ».

Cursul cuprinde circa 140 ore din care: circa 60 ore curs, circa 50 ore lucrări practice și circa 30 ore seminarii. Participanții vor primi un certificat de absolvire la sfîrșitul cursului. Cursul se organizează sub două forme diferite.

a) *Serii fără scoatere continuă din producție* (pentru participanții din București) — durata cursului circa 14 săptămîni cu un cuantum de 8—12 ore săptămînal. Jumătate din perioadă participanții vor fi scoși din producție 1 zi pe săptămînă, iar în cealaltă jumătate cîte 2 zile pe săptămînă.

b) *Serii cu scoatere continuă din producție* (pentru participanții din provincie) durata cursului circa 4 săptămîni cu un cuantum de 5—6 ore zilnic.

În anul 1971 se organizează 2 serii fără scoatere continuă din producție (aprilie-iulie și octombrie-ianuarie 1972) și o serie cu scoatere din producție (septembrie), urmînd ca în anul 1972 să se organizeze încă 3—4 serii. Pentru participanții din provincie cazarea se asigură gratuit în căminele Universității.

Taxa de participare la curs este de circa 2 500 lei/participant. Institutele de învățămînt superior și institutele de cercetare ale Ministerului Învățămîntului sînt scutite de plata taxelor de participare.

Programa analitică a cursului cuprinde următoarele capitole:

1. Principiile generale ale metodei gaz-cromatografie (2 ore curs)
2. Bazele fizico-chimice ale cromatografiei de gaze (10 ore curs + 4 ore seminar)
3. Teoria procesului cromatografic (8 ore curs + 4 ore seminar)
4. Aparatura (12 ore curs + 4 ore seminar + 12 ore lucrări practice)
5. Faza mobilă și faza staționară (8 ore curs + 4 ore seminar + 6 ore lucrări practice)
6. Analiza calitativă (9 ore curs + 4 ore seminar + 12 ore lucrări practice)
7. Analiza cantitativă (6 ore curs + 2 ore seminar + 12 ore lucrări practice)
8. Cromatografia preparativă (4 ore curs + 6 ore lucrări practice)
9. Exemple de analize cromatografice: gaze, hidrocarburi și derivați halogenați, compuși cu O, compuși cu N și S, pesticide, aplicații în biochimie — (se fac 4—6 ore seminarii pentru fiecare grup de probleme)
10. Aplicații speciale ale cromatografiei de gaze— facultativ — aplicații la studiul adsorbanților și catalizatorilor, aplicații la determinarea unor mărimi fizico-chimice, cromatografe de proces — (8 ore curs + 2 ore seminar). Cursul va fi susținut de ing. S. Trestianu (Universitatea București), chim. Ligia Stănescu (Centrul de cercetări chimie organică), chim. Ecaterina Tudor (Universitatea București). Unele probleme mai speciale vor fi expuse de Conf. Dr. ing. D. Săndulescu (Institutul petrol, gaze și geologie), Dr. A. Polizu (Institutul cercetări agricole) și chim. Florica Vasilescu (Clinica medicală Grivița)

Informații suplimentare asupra condițiilor de participare, programa analitică, orar etc. se pot obține de la ing. S. Trestianu Universitatea București, Catedra de teoria cinetică a materiei și cinetică chimică, Bd. Republicii 13, *tel.* 15.79.80.

G. Galaţchi

DETERMINAREA MICROTEXTURII CATALIZATORILOR SOLIZI

I. Instalaţie de laborator pentru trasarea izotermelor de adsorbţie-desorbţie a azotului la temperatura azotului lichid

Determinarea texturii catalizatorilor solizi, adică a suprafeţei specifice, a volumului total de pori, precum şi a distribuţiei volumului porilor după raze este importantă, atît pentru cercetările de laborator, cît şi pentru aplicaţiile industriale ale catalizei eterogene.

Catalizatorii cu suprafaţa internă dezvoltată au în mod obligatoriu o porţiune din spectrul de pori plasată în domeniul microporilor-domeniu considerat, de obicei, a fi situat aproximativ între 10 şi 150Å.

Deoarece în acest caz, practic, întreaga suprafaţă specifică a solidului corespunde microporilor, determinarea experimentală a microtexturii prezintă un interes deosebit.

Metoda considerată în prezent a fi cea mai adecvată pentru determinarea microtexturii este metoda trasării izotermelor de adsorbţie-desorbţie a vaporilor. Existenţa microporozităţii în probă face ca cele două ramuri ale izotermei să nu coincidă, punîndu-se astfel în evidenţă o buclă de histerezis [1, 2].

În acest articol sînt prezentate detaliile constructive ale unei instalaţii volumetrice de laborator pentru trasarea izotermelor de adsorbţie-desorbţie a azotului la temperatura azotului lichid (—196°C), cu ajutorul căreia se pot obţine punctele experimentale de pe izotermă cu o precizie de 1—2%.

O tratare matematică generală a principiului cunoscut al admisiilor şi evacuărilor succesive de azot i-a condus pe autori la standardizarea operaţiilor pentru trasarea celor două ramuri ale izotermei. Totodată, s-a obţinut o simplificare a calculelor necesare pentru obţinerea datelor experimentale utile, chiar în condiţiile în care se ţine seamă şi de abaterile de la comportarea de gaz perfect a azotului din „spaţiul mort"

De asemenea este prezentată o metodă pentru determinarea constantelor biuretei şi a „spaţiului mort" cu ajutorul azotului. În acest mod s-a eliminat operaţia de calibrare cu heliu utilizată în aparatele similare descrise în literatură [3, 4], fapt care a dus la simplificări constructive şi operaţionale.

1. Descrierea instalaţiei pentru trasarea izotermelor de adsorbţie-desorbţie

Figura 1 prezintă schema de principiu a instalaţiei, care se confecţionează din sticlă rezistentă la şocuri termice. Instalaţia este formată din următoarele părţi componente:

— Tubul manometric *M* este din sticlă, avînd lungimea de minimum 100 cm şi diametrul interior de 6 mm. La partea superioară tubul *M* este prevăzut cu un balon de siguranţă *T*.

— Biureta de gaz *B* este formată din două bule, fiecare avînd un volum de 20—25 cm³. Volumul ω al primei bule, între reperele *a* şi *b*, este precis determinat printr-o calibrare cu mercur efectuată înainte de asamblarea instalaţiei. Biureta *B* este prevăzută cu o cămaşă de termostatare transparentă.

— Rezervorul cu mercur *R* este un balon de sticlă cu un volum de aproximativ 200 cm³. Tubul interior este depărtat de fundul balonului la 5 mm. În rezervorul *R* se introduce o cantitate de aproximativ 1,5 kg mercur.

— Celula pentru probă *C* este un balon de sticlă cu volumul de aproximativ 5 cm³, terminat cu un gît lung de 10 cm şi avînd diametrul interior de 6 mm. Pe gîtul celului se marchează reperul *a'* de imersare în azot lichid. Racordarea celului la instalaţie se face prin intermediul unui şlif.

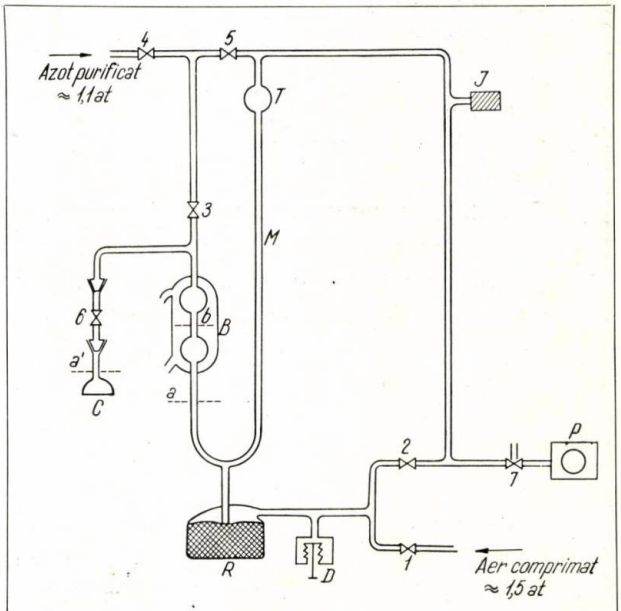


Fig. 1. Schema de principiu a instalaţiei pentru trasarea izotermelor de adsorbţie-desorbţie.

Robineții 1—5 sînt din sticlă, astfel selecționați încît să poată asigura etanșeitatea în domeniul de presiuni de 5.10^{-2}—10^3 torr. Funcțiile acestor robineți sînt, respectiv, următoarele:

— Robineții *1* și *2* comandă urcarea-coborîrea mercurului din *R* în ansamblul *B-M*. La deschiderea robinetului *1* mercurul urcă, iar la deschiderea robinetului *2* mercurul coboară.

— Prin robinetul *3* se fac admisiile sau evacuările succesive de azot din biureta de gaz *B*.

— Robinetul *4* izolează instalația de sursa de azot purificat, iar robinetul *5* separă spațiul aflat în spatele robinetului *3* de sursa de vid.

Robinetul *6* este detașabil. Împreună cu celula *C* el se poate racorda, prin intermediul unui șlif, fie la instalație, fie la o sursă de vid înalt (10^{-4} torr.).

Vidul în instalație este realizat în tot timpul determinării de pompa rotativă, *P* și este controlat de joja Pirani, J. Pentru funcționarea corectă a instalației este necesar un vid de ordinul a $5 \cdot 10^{-2}$ torr. Robinetul cu trei căi *7* separă instalația de pompa de vid, permițînd totodată să se introducă și aer în pompă.

Azotul gazos utilizat trebuie să fie purificat de oxigen și de vapori de apă. O puritate de 99,95% este considerată satisfăcătoare.

Pentru termostatare, biureta *B* se leagă la un termostat cu apă capabil să asigure $\pm 0{,}1$°C la temperatura camerei. Determinarea presiunii azotului din biuretă se face prin măsurarea denivelării mercurului din ramurile *B* și *M*, nivelul în *B* fiind întotdeauna ajustat la reperul *a*. Această denivelare se citește fie pe o scară gradată în mm, atașată tubului *M*, fie cu ajutorul unui catetometru. Pentru a se obține o precizie de 1—2% a punctelor de pe izotermă, este suficient să se citească presiunile cu o eroare absolută de 1/4 torr.

Ajustarea fină a nivelului mercurului pe reperul *a* se face cu ajutorul burdufului metalic *D*.

Volumul biuretei de gaz *B* este considerat între reperul *a*, robinetul *3* și robinetul *6*. Este recomandabil ca volumul tuburilor de legătură dintre robineții *3* și *6* să nu depășească aproximativ 5 cm³.

Volumul celulei *C* pînă la robinetul *6* formează „spațiul mort" al instalației.

2. Modul de lucru pentru trasarea unei izoterme

Proba de studiat se introduce în celula *C*. Masa probei se alege astfel încît în celulă să se obțină o suprafață de 10—20 m².

În măsurările de adsorbție degazarea prealabilă a probei prin încălzire în vid este obligatorie. Pentru aceasta se racordează celula cu probă—prin intermediul robinetului *6* — la o sursă de vid înalt. În general, se consideră că pentru determinările de microtextură este suficientă o degazare efectuată timp de 2 ore la 150°C și 10^{-4} torr. [1, 3].

După terminarea operației de degazare, se închide robinetul *6*, ansamblul robinet-celulă se racordează la instalația pentru trasarea izotermei, iar apoi celula *C* se imersează pînă la reperul *a'* într-un vas dewar cu azot lichid.

Trasarea ramurii de adsorbție

Trasarea experimentală a unei izoterme presupune măsurarea numărului *n* de moli de azot aflați în stare adsorbită pe probă, la diferite presiuni de echilibru *p*.

Ramura de adsorbție se obține mărind progresiv presiunea azotului pînă se atinge valoarea de saturație p_s. Întrucît izoterma se trasează la temperatura azotului lichid, această valoare de saturație este de aproximativ 760 torr.

Prima operație care se execută este evacuarea aerului din instalație. În acest scop robineții *1*, *4*, *7* se așază pe poziția închis, iar robineții *2*, *3*, *5* — pe poziția deschis. Prin deschiderea robinetului *7* pompa de vid *P* evacuează simultan aerul din biureta *B* și din rezervorul *R*. Se închid apoi robineții *2*, *3*, *5* și se deschide robinetul *4*.

Următoarea operație este ridicarea mercurului în ansamblul *B-M*, prin deschiderea robinetului *1*. Întrucît atît în *B*, cît și în *M* este vid, mercurul se va afla la același nivel în ambele ramuri.

Se face apoi prima admisie de azot în biuretă, prin deschiderea robinetului *3*. Apare o denivelare a mercurului în ansamblul *B-M*, care se citește după ajustarea nivelului din *B* la reperul *a*. Deoarece deasupra mercurului aflat în tubul *M* este vid, denivelarea citită, exprimată în mm, reprezintă presiunea p_{01}, exprimată în torr, a azotului din biuretă.

La temperatura camerei azotul are o comportare de gaz perfect și ca urmare, numărul de moli de azot introduși în *B* la prima admisie va fi:

$$N_{01} = \frac{p_{01} V}{RT}$$

În această relație, *V* este volumul biuretei, iar *T* este temperatura de termostatare. Raportul $V/RT = k$ este o constantă a aparatului și va servi în toate situațiile pentru evaluarea cantității de azot din biuretă. Se poate scrie, deci:

$$N_{01} = k\, p_{01} \qquad (1)$$

Primul punct al ramurii de adsorbție a izotermei — adică perechea de valori (p_1, n_1) — se obține deschizînd robinetul *6*. Se constată o scădere treptată în timp a presiunii azotului din biuretă. După stabilirea echilibrului se ajustează nivelul mercurului din *B* la reperul *a* și se citește presiunea p_1. Evident, $p_1 < p_{01}$.

Calcularea lui n_1 se face scriind conservarea numărului de moli de azot înainte și după deschiderea robinetului *6*:

$$N_{01} = N_1 + N_{m1} + n_1 \qquad (2)$$

În această relație, N_1 reprezintă cantitatea de azot rămasă în biuretă, adică $N_1 = kp_1$, iar N_{m1} este numărul de moli de azot aflat în stare de gaz la presiunea p_1 în „spațiul mort".

Întrucît temperatura T_a (temperatura azotului lichid) la care se găsește „spațiul mort" este mai mică decît temperatura critică a azotului, acesta are o comportare de vapori și, ca urmare, prezintă

abateri de la ecuația de stare a gazelor perfecte. Din această cauză, la evaluarea numărului de moli de azot din „spațiul mort" este necesar să se introducă o corecție [1]:

$$N_m = N_m^{(perfect)} (1 + \gamma p) \qquad (3)$$

Pentru azot la —196°C constanta γ are valoarea $6{,}6.10^{-5}$ torr^{-1}.

Expresia pentru $N_m^{(perfect)}$ este:

$$N_m^{(perfect)} = \alpha\, p \qquad (4)$$

Dacă s-ar presupune că tot volumul V_m al „spațiului mort" se găsește la temperatura T_a, atunci $\alpha = V_m/RT_a$. În practică, însă, în „spațiul mort" există întotdeauna un gradient de temperatură, fapt care face ca α să nu se poată calcula cu această relație simplă, iar γ să difere de valoarea indicată. De aceea, constantele α și γ trebuie determinate experimental printr-o metodă care va fi prezentată în continuare. În definitiv:

$$N_{m1} = \alpha\, (1 + \gamma\, p_1) p_1 \qquad (5)$$

Pe baza celor expuse se poate exprima n_1 din relația (2), în funcție de presiunile citite și de constantele aparatului:

$$n_1 = k\, (p_{01} - p_1) - \alpha\, (1 + \gamma\, p_1)\, p_1 \qquad (6)$$

După citirea presiunii de echilibru p_1, robinetul *6* se închide.

Pentru obținerea următoarelor puncte ale ramurii de adsorbție, este necesar să se introducă succesiv noi cantități de azot în biuretă, operații care se execută deschizînd robinetul *3*.

După citirea fiecărei presiuni p_{0j}, se deschide robinetul *6* și se înregistrează presiunea de echilibru p_j. Trebuie remarcat faptul că admisia azotului în biuretă se execută întotdeauna cu robinetul *6* închis.

Calcularea cantității de azot adsorbit la al j-lea punct al izotermei se face printr-o relație de bilanț similară cu ecuația (2):

$$N_{0j} + N_{mj-1} + n_{j-1} = N_j + N_{mj} + n_j \qquad (7)$$

În această expresie, indicele j—1 arată că respectivele mărimi corespund punctului precedent al izotermei. Utilizînd relații de forma (1) și (5) pentru exprimarea numărului de moli din biuretă și, respectiv, din „spațiul mort" se calculează din (7) creșterea $\Delta n_j = n_j - n_{j-1}$ a cantității de azot adsorbit la creșterea presiunii de echilibru de la p_{j-1} la p_j:

$$\Delta n_j = k\, (p_{0j} - p_j) - \alpha C\, (p_j - p_{j-1}) \qquad (8)$$

Factorul $C = 1 + \gamma\, (p_j + p_{j-1})$ este foarte apropiat de unitate întrucît constanta γ este de ordinul 10^{-4} torr^{-1}.

Relația (6) apare acum ca un caz particular al ecuației (8) obținîndu-se din aceasta, punînd $j = 1$, $n_0 = 0$, $p_0 = 0$. Se observă totodată că $\Delta n_1 = n_1$, iar următoarele valori ale cantității de azot adsorbit n se obțin prin adăugarea succesivă la n_1 a mărimilor Δn calculate cu relația (8).

Trasarea ramurii de adsorbție a izotermei se termină cu operația de saturare a probei cu azot condensat și măsurarea valorii de saturație a presiunii p_s. Această operație se execută cu robinetul *6* deschis. Se consideră că s-a atins saturația, atunci cînd după o nouă admisie de azot presiunea de echilibru indicată de manometru este identică cu valoarea de la admisia precedentă. Este necesar să se menționeze faptul că p_s variază foarte sensibil cu temperatura azotului lichid. Astfel, o variație de numai 0,1°K a lui T_a produce o variație a lui p_s de aproximativ 10 torr. Valoarea exactă a lui p_s este necesară pentru calculul distribuției microporilor [1].

În final sînt necesare următoarele precizări asupra modului de trasare a ramurii de adsorbție:

a) presiunea p_{0j} trebuie să fie întotdeauna mai mare decît p_{j-1};

b) atunci cînd se citesc presiunile de echilibru p_j, nivelul azotului lichid din vasul dewar trebuie să se găsească la reperul a' trasat pe gîtul celulei cu probă;

c) înainte de a se efectua admisiile azotului este recomandabil să se ridice nivelul mercurului din biuretă aproximativ pînă la reperul *b*.

Trasarea ramurii de desorbție

Desorbția se începe de la presiunea de saturație p_s și se execută prin evacuări succesive ale biuretei. În acest scop robinetul *4* se închide, iar robinetul *5* se deschide. Evacuările se fac cu robinetul *6* închis, prin deschiderea robinetului *3*. De fiecare dată se măsoară presiunea p_{0j} a azotului rămas în biuretă. Presiunile de echilibru la desorbția p_j se citesc de fiecare dată după deschiderea robinetului *6*. Calcularea numărului de moli de azot desorbiți $\Delta n_j = n_{j-1} - n_j$ la scăderea presiunii de echilibru de la valoarea p_{j-1} la valoarea p_j se face cu ajutorul relației:

$$\Delta n_j = k\, (p_j - p_{0j}) - \alpha C\, (p_{j-1} - p_j) \qquad (9)$$

care se obține din relația (8), observînd că în cazul desorbției $p_j > p_{0j}$ și $p_{j-1} > p_j$.

Procesul de desorbție se continuă pînă cînd presiunea relativă p/p_s atinge o valoare de aproximativ 0,2. Întrucît această regiune a izotermei este reversibilă [3], cantitatea de azot aflată în stare adsorbită corespunzătoare ultimei presiuni de echilibru la desorbție se poate citi pe ramura de adsorbție a izotermei. Punctele ramurii de desorbție se obțin adăugînd succesiv la această valoare a lui n creșterile Δn calculate cu ajutorul relației (9).

Și în cazul ramurii de desorbție sînt necesare unele precizări privind modul de lucru:

a) citirea presiunilor de echilibru p_j se face cu nivelul azotului lichid pe reperul a';

b) înaintea fiecărei deschideri a robinetului *6*, se recomandă să se ridice nivelul mercurului din biuretă aproximativ pînă la reperul *b*.

Oprirea instalației

După citirea ultimei presiuni de echilibru la desorbție este necesar să se oprească instalația, operație care se efectuează astfel:

— Se deschide robinetul *3*, evacuîndu-se în acest mod azotul din biuretă și din „spațiul mort".

— Se scoate celula *C* din azot lichid și se așteaptă pînă se încălzește.

— Deschizînd robinetul *2* se coboară mercurul din ansamblul *B-M* în rezervorul *R*.

— Se închide robinetul *7*, apoi se deschide robinetul *1* introducînd simultan aer în ansamblul *M-B-C* și în rezervorul *R*.

Trasarea unei izoterme complete de adsorbție durează aproximativ 12—14 ore. Aceasta deoarece stabilirea echilibrului la fiecare punct al izotermei necesită un timp de 15—45 min. În special, la ultimele puncte ale ramurii de adsorbție și la primele puncte ale ramurii de desorbție, pentru care Δn este mare, echilibrul se stabilește după o perioadă mai lungă de timp.

Pe instalația prezentată este posibil să se întrerupă determinarea după terminarea trasării ramurii de adsorbție, urmînd ca ramura de desorbție să se traseze a doua zi.

Întreruperea și reluarea măsurătorii se execută în modul următor:

— După determinarea presiunii de saturație se evacuează azotul din biuretă și celulă, operație ce se efectuează în etape, retrăgîndu-se de fiecare dată cînd este necesar — nivelul mercurului din *B* în dreptul reperului *a*. Introducerea aerului în instalație se face așa cum s-a arătat, însă după ce s-a închis robinetul *6*. Astfel proba rămîne sub vid.

— Pentru reluarea măsurătorii se procedează la fel ca la trasarea ramurii de adsorbție, numai că de această dată admisiile succesive de azot se fac cu robinetul *6* deschis. În acest mod se saturează rapid proba cu azot condensat, se înregistrează din nou valoarea de saturație și apoi se execută operațiile obișnuite pentru trasarea ramurii de desorbție a izotermei.

3. **Determinarea constantelor instalației**

Din cele expuse rezultă că pentru evaluarea punctelor izotermei de adsorbție-desorbție este necesar să se cunoască constanta k a biuretei de gaz și constantele α și γ ale „spațiului mort".

Evaluarea constantei k

Determinarea lui k presupune cunoașterea volumului V al biuretei de gaz. Evaluarea acestei mărimi se poate face în funcție de volumul ω al părții biuretei cuprinsă între reperele *a* și *b*. După cum s-a menționat, acest volum este precis cunoscut printr-o calibrare cu mercur efectuată înainte de asamblarea instalației.

Se introduce în biuretă — cu robinetul *6* închis — o cantitate de azot și se măsoară presiunea p atunci cînd nivelul mercurului se află la reperul *a*. Se comprimă apoi azotul din biuretă, ridicînd nivelul mercurului pînă la reperul *b* și se citește presiunea p'.

Comprimarea fiind izotermă, se poate scrie $pV = p'(V - \omega)$, iar din această relație se exprimă valoarea lui V:

$$V = \omega \cdot \frac{p'}{p' - p} \qquad (10)$$

Introducînd în expresia $k = V/RT$ valoarea temperaturii de termostatare exprimată în °K, volumul V exprimat în cm^3 și luînd pentru constanta gazelor R valoarea $6{,}24 \cdot 10^{-2} \frac{cm^3 \cdot torr}{°K \cdot \mu moli}$ se obține valoarea constantei biuretei în μmoli/torr.

Evaluarea constantelor α și γ

Determinarea experimentală a constantelor α și γ se face executînd toate operațiile de la trasarea ramurii de adsorbție, însă cu celula fără probă. Deoarece în acest caz fenomenul de adsorbție nu are loc ($n_j = o$), ecuația (7) permite să se evalueze creșterea numărului de moli din „spațiul mort" $\Delta N_{mj} = N_{mj} - N_{mj-1}$ la creșterea presiunii de la p_{j-1} la p_j:

$$\Delta N_{mj} = N_{oj} - N_j \qquad (11)$$

Sau, după înlocuirea mărimilor N_{oj} și N_j prin expresii de forma (1), se găsește pentru ΔN_{mj} relația:

$$\Delta N_{mj} = k\,(p_{oj} - p_j) \qquad (12)$$

Întrucît pentru $j = 1$ (primul punct experimental) avem $\Delta N_{m1} = N_{m1}$, următoarele valori pentru N_m se obțin adăugînd succesiv la N_{m1} creșterile ΔN_m, calculate din datele experimentale (presiunile p_{oj} și p_j) cu ajutorul relației (12).

Reprezentînd grafic N_m/p în raport cu p, punctele experimentale trebuie să se alinieze după o dreaptă, după cum rezultă din dependența lui N_m de p: $N_m = p(1 + \gamma p)\alpha$. Din panta și ordonata la origine a acestei drepte se calculează α și γ.

De obicei, catalizatorii au o suprafață specifică mare (de ordinul $10^2 m^2/g$), fapt pentru care masa probei introdusă în celulă este de ordinul 10^{-1} g. În această situație, volumul probei V_p este neglijabil în raport cu volumul „spațiului mort". În caz contrar, însă, trebuie să se folosească în relațiile (8) și (9), în locul constantei α determinată în modul descris, o mărime corectată $\alpha_{cor.}$, dată de relația evidentă:

$$\alpha_{cor.} = \alpha - \frac{V_p}{RT_a} \qquad (13)$$

Volumul probei V_p se evaluează cu ajutorul densității reale a probei.

4. **Exemplu de trasare a unei izoterme de adsorbție-desorbție**

Pentru exemplificare se prezintă o izotermă de adsorbție-desorbție trasată pe o instalație realizată în conformitate cu cele arătate în paragrafele precedente.

Proba studiată este un oxid de aluminiu obținut prin tratarea termică la 500°C a hidroxidului de aluminiu.

Constantele instalației pe care s-a lucrat sînt: $k = 2{,}550$ μmoli/torr, $\alpha = 1{,}884$ μmoli/torr, $\gamma = 5{,}2 \cdot 10^{-5}$ $torr^{-1}$.

Valorile factorului de corecție C — care, după cum s-a arătat, variază slab cu presiunea sînt prezentate în tabela 1.

Proba, cu o masă $m = 0{,}0615$ g, a fost degazată timp de două ore la 150°C și 10^{-4} torr.

Tabela 1

FACTORUL DE CORECȚIE C ÎN FUNCȚIE DE MĂRIMEA $p + p_{preced}$

$p + p_{preced}$ torr	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
C	1,000	1,005	1,010	1,015	1,020	1,026	1,031	1,036	1,042	1,047	1,052	1,057	1,062	1,067	1,073	1,078	1,083

Tabela 2

DATELE EXPERIMENTALE PENTRU RAMURA DE ADSORBȚIE A IZOTERMEI PE PROBA DE OXID DE ALUMINIU

p_0 torr	p torr	$p_0 - p$ torr	$N = (p_0 - p)\,k$ μmoli	C	$\Delta p = p - p_{preced.}$ torr	$\Delta p.\alpha.C$ μmoli	$\Delta n = N - \Delta p.\alpha.C$ μmoli	$n = n_{preced} + \Delta n$ μmoli	n la $m = 1$ g m moli/g	$X = \frac{p}{p_S}$
238,5	110,75	127,75	326	1,005	110,75	210	116	116	1,89	0,141
328	226	102	260	1,015	115,25	220,5	39,5	155,5	2,53	0,288
425	330	95	242	1,031	104	202	40	195,5	3,18	0,420
519	425	94	239,5	1,042	95	186,5	53	248,5	4,05	0,540
615,5	515	100,5	256,5	1,047	90	177,5	79	327,5	5,35	0,655
715	608,25	106,75	272	1,057	93,25	185,5	86,5	414	6,74	0,775
735,5	674,5	61	155,5	1,067	66,25	133	22,5	436,5	7,10	0,859
778,5	730,75	47,75	121,75	1,073	56,25	113,75	8	444,5	7,24	0,931
820,5	776,5	44	112,25	1,078	45,75	93	19,25	463,75	7,55	0,990
808	781,5	26,5	67,6	1,083	5	10,2	57,4	521,1	8,47	0,995

Tabela 3

DATELE EXPERIMENTALE PENTRU RAMURA DE DESORBȚIE A IZOTERMEI PE PROBA DE OXID DE ALUMINIU

p_0 torr	p torr	$p - p_0$ torr	$N = (p - p_0)\,k$ μmoli	C	$\Delta p = p_{proced} - p$ torr	$\Delta p \cdot \alpha \cdot C$ μmoli	$\Delta n = N - \Delta p \cdot \alpha \cdot C$ μmoli	$n_{preced.} = n + \Delta n$ μmoli	n la $m = 1$ g m moli/g	$X = \frac{p}{p_S}$
765	765	—	—	—	—	—	—	444	7,23	0,970
666,75	712,5	45,75	116,7	1,078	52,5	106,5	10,2	434	7,06	0,904
601	651,5	50,5	128,7	1,073	61	123,5	5,2	429	6,99	0,827
559,5	600	40,5	103,25	1,067	51,5	103,25	0	429	6,99	0,761
460	523	63	160,5	1,057	77	153	7,5	421,5	6,85	0,664
384,5	458,5	74	188,5	1,052	64,5	128	60,5	361	5,87	0,582
318	399	81	206,25	1,047	59,5	117,25	89	272	4,42	0,506
294	352	58	148	1,036	47	91,75	56,25	215,5	3,50	0,446
258	302,25	47,25	120,5	1,036	46,75	91,25	28,5	187	3,04	0,387
227,5	265	37,5	95,5	1,031	40,25	78,25	17,25	170	2,76	0,336
156	207,5	51,5	131	1,026	57,5	111	20	150 *	2,44	0,263

* Această valoare s-a citit pe graficul ramurii de adsorbție la X = 0,263; coloana 9 este completată de jos în sus.

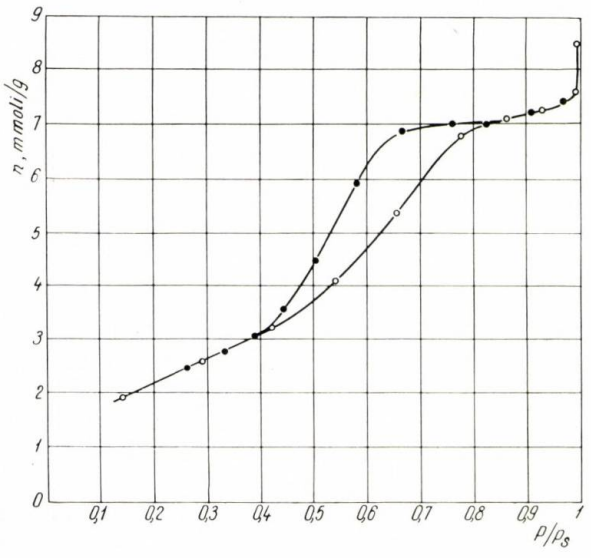


Fig. 2. Izoterma de adsorbție-desorbție a azotului pe proba de oxid de aluminiu.

Datele experimentale ale ramurii de adsorbție sînt prezentate în tabela 2.

Cifrele din coloana 6 se obțin scăzînd din valoarea presiunii înregistrate în coloana 2, valoarea presiunii citită în aceeași coloană, dar pe linia precedentă. Coloana 9 se calculează adunînd valoarea înregistrată în coloana 8 la valoarea citită pe linia precedentă în coloana 9.

Pentru prima linie a tabelei 2, p_{preced} și n_{preced} sînt nuli.

Datele ramurii de desorbție se înregistrează în tabela 3.

Se observă faptul că în coloanele 3 și 6 ordinea termenilor din scădere este inversată față de ramura de adsorbție; aceasta deoarece acum $p > p_0$ și $p_{\text{preced}} > p$. În prima linie a coloanelor 1 și 2 se trece aceeași valoare, și anume prima presiune de echilibru la desorbție citită. În consecință, prima linie din coloanele 3, 4, 6, 7 și 8 este nulă. Coloana 9 se completează după ce s-a terminat înregistrarea datelor experimentale, și anume în modul următor:

— Se citește pe graficul ramurii de adsorbție a izotermei, la ultima presiune relativă înregistrată în coloana 11 din tabela datelor ramurii de desorbție, valoarea cantității de azot adsorbit, și această cifră se trece pe ultima linie a coloanei 9.

— Se adună succesiv valorile din coloanele 8 și 9, iar rezultatul se înscrie în coloana 9, cu o linie mai sus.

Graficul izotermei de adsorbție-desorbție pentru proba studiată este prezentat în figura 2. Presiunea de saturație în această experiență a fost $p_s = 787$ torr.

Bibliografie

1. Gregg, S. I. și Sing, K. S. W. Adsorption Surface Area and Porozity, Academic-Press, London and New York, 1967, p. 121.
2. Gregg, S. I. The Surface Chemistry of Solids, 2nd Ed., Chapman and Hall, London, 1961, p. 68.
3. Lippans, B. C. și Hermans, M.B.A. Powder Metalurgy, 1961, p. 66.
4. Ponsolle, L. Métaux corosion — industrie, 1962, p. 269.

O. Floarea și P. Vasilescu

Hidrodinamica și transferul de masă în filme de lichid în curgere pe un plan înclinat

Studiul curgerii filmelor de lichid în lungul unui perete înclinat constituie o problemă deosebit de importantă pentru realizarea majorității operațiilor termice și de difuziune din industria chimică.

În multe operații unitare de transport, cum sînt absorbția, rectificarea, extracția, umezirea gazelor, încălzirea și răcirea lichidelor și gazelor, curgerea fazei lichide are loc sub forma unui film subțire pe suprafețe de diferite înclinații. Dependența strînsă dintre hidrodinamica filmului și intensitatea transferului de masă și de căldură necesită cunoașterea aprofundată a curgerii, a profilului vitezelor, atît în adîncime, cît și în lățimea filmului.

În această lucrare sînt expuse unele aspecte privind hidrodinamica și transferul de masă într-un film de lichid curgînd liber pe un perete înclinat și se prezintă o instalație de laborator pentru studierea proceselor respective.

I. Considerații teoretice

Pentru curgerea unui film descendent pe un perete vertical, fără frecare la suprafața liberă, ecuațiile profilului vitezei și adîncimii filmului au fost stabilite, pentru prima dată, de către Nusselt [1]:

$$w = \frac{g\rho B^2}{2\eta}\left[\frac{2y}{B} - \frac{y^2}{B^2}\right] \tag{1}$$

$$w = 1{,}5\ \overline{w}\left[1 - \left(\frac{x}{\delta x}\right)^2\right] \tag{2}$$

și, respectiv:

$$B = \left(\frac{3\eta\Gamma}{\rho g}\right)^{1/3} \tag{3}$$

Conform teoriei lui Nusselt, viteza are o distribuție parabolică, prezentînd un maxim la suprafața liberă a filmului, $w_M = 1{,}5\ \overline{w}$.

Cercetările experimentale efectuate de către Friedman și Miller [2] au arătat că regimul laminar de curgere în film se păstrează pînă la valori ale criteriului $\mathrm{Re} < 25$, domeniu în care relațiile stabilite de Nusselt sînt valabile. Pentru valori $\mathrm{Re} > 25$ curgerea rămîne laminară, dar la suprafața liberă a filmului încep să apară unde caracteristice, care au ca efect creșterea vitezei filmului față de cea calculată din ecuația (2).

Din experiențele lui Grimley [3] rezultă că deși se păstrează distribuția parabolică, viteza maximă nu mai corespunde suprafeței libere a filmului și se găsește la o distanță de aceasta de circa o zecime din grosimea filmului.

Pentru un plan înclinat, ecuațiile (1) și (3) iau forma:

$$w = \frac{g\rho B^2 \sin\alpha}{2\eta}\left[\frac{2y}{B} - \frac{y^2}{B^2}\right] \tag{4}$$

$$B = \left(\frac{3\eta\Gamma}{\rho g \sin\alpha}\right)^{1/3} \tag{5}$$

Aspecte privind mecanismul fenomenelor de transport în filme de lichide au constituit preocuparea multor cercetători [5—12]. Merită menționate, în acest sens, rezultatele obținute de Goodridge și Gartside [10] privind hidrodinamica filmelor în curgere pe un perete înclinat. Astfel se constată că, pentru un perete orizontal, grosimea filmului descrește rapid în direcția de curgere. Cu creșterea unghiului de înclinare (față de orizontală) grosimea filmului devine mai uniformă; la o înclinație de 20′ se constată numai o slabă pantă reziduală. Creșterea înclinației are drept consecință aglomerarea de lichid în film la capătul opus. Rezultă că ecuația (5) nu dă satisfacție pentru unghiuri de înclinare mici și debite mari, dar este în concordanță cu datele experimentale obținute la înclinații mari și debite mici. Curgerea unui film dublu, format din două lichide, deplasîndu-se în același sens, a fost studiată de Lebouché și Cognet [13], care au obținut ecuațiile atît pentru distribuția de viteze, cît și pentru viteza medie pentru ambele filme.

II. Metode experimentale de cercetare

Metodele experimentale pentru determinarea distribuției vitezelor în interiorul filmului de lichid după normala la peretele de curgere și la suprafața filmului, în lățimea sa, se pot clasifica în două categorii:

— metode de măsurare indirectă a unui parametru fizic al filmului sau chiar a vitezei locale;

— metode de măsurare directă, prin sonde, a unei proprietăți a filmului în curgere, dependentă de distribuția vitezei.

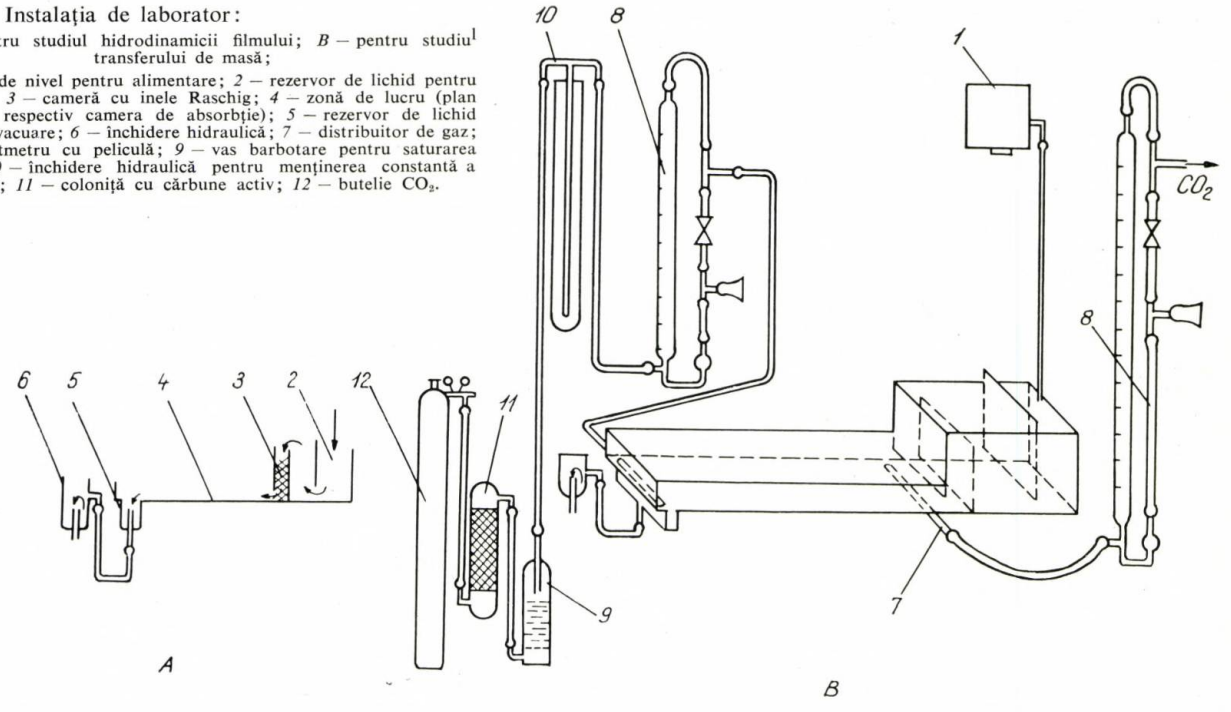


Fig. 1. Instalaţia de laborator:
A — pentru studiul hidrodinamicii filmului; *B* — pentru studiul transferului de masă;
1 — vas de nivel pentru alimentare; *2* — rezervor de lichid pentru liniştire; *3* — cameră cu inele Raschig; *4* — zonă de lucru (plan înclinat, respectiv camera de absorbţie); *5* — rezervor de lichid pentru evacuare; *6* — închidere hidraulică; *7* — distribuitor de gaz; *8* — debitmetru cu peliculă; *9* — vas barbotare pentru saturarea CO_2; *10* — închidere hidraulică pentru menţinerea constantă a debitului; *11* — coloniţă cu cărbune activ; *12* — butelie CO_2.

Metodele din a doua categorie prezintă dezavantajul perturbării locale a curgerii prin introducerea, în filmul de lichid, a dispozitivului de măsurare; totuşi, uneori, tehnica experimentală este mai simplă şi permite obţinerea unor rezultate exacte, prin eliminarea erorilor de perturbare.

Ca o tehnică intermediară între cele două categorii poate fi considerată metoda lui Grimley [3], care constă în filmarea, cu viteză mare, a unor particule fine iluminate, care se deplasează (curg) o dată cu filmul studiat.

Din prima categorie de tehnici experimentale merită să fie menţionate următoarele: metoda spectroscopică folosită de Wilkes şi Nedderman [14]; metoda trasorilor radioactivi, foarte precisă, dar însoţită de unele dificultăţi experimentale şi de calcul, folosită de Jackson [15]; absorbţia luminii în filme din soluţii diluate apoase sensibile la lumină, utilizată de Hauratty [16]; măsurarea deviaţiei unei raze luminoase la trecerea prin filmul de lichid (lumina deviată fiind măsurată cu ajutorul unui fotomultiplicator, care, datorită neuniformităţii catodului, produce un semnal proporţional cu deviaţia razei luminoase), utilizată de către Jones şi Whitaker [17]; metoda optică de măsurare a vitezei locale în film folosită de Atkinson [18].

Dintre metodele directe de măsurare, o importanţă deosebită pot prezenta: tehnica polarografică [13], prin care profilul de viteză este explorat cu o mică sondă polarografică, a cărei poziţie în interiorul filmului este precis fixată şi determinată; metoda anemometrică [19], asemănătoare ca principiu cu cea polarografică, dar mult mai pretenţioasă; determinarea capacităţii electrice a unor condensatoare introduse în filmul de lichid la diferite adîncimi, utilizată de Ellis [20]. Este necesar ca aceste condensatoare să aibă dimensiuni foarte mici, pentru a nu influenţa în prezenţa lor (obstacol hidraulic suplimentar) hidrodinamica filmului.

Partea experimentală

În studiul de laborator efectuat s-a folosit pentru determinarea profilului vitezei, metoda imersoarelor (trasoarelor) vizuali, constînd din perle de polistiren expandat de diferite mărimi. În figura 1, este prezentată schematic instalaţia de laborator, folosită şi pentru studiul transferului de masă. Ea se compune din:

— planul înclinat (camera de absorbţie pentru transferul de masă) reglabil ca înclinaţie, avînd dimensiuni de 295×80 (15 mm înălţimea camerei de absorbţie);

— dispozitiv de liniştire a apei şi de uniformizare a vitezei de alimentare a planului înclinat;

— dispozitiv pentru menţinerea constantă a nivelurilor şi, respectiv, a debitelor.

Determinarea profilului vitezelor de curgere

S-a studiat distribuţia vitezelor într-un film de apă curgînd liber pe un plan cu înclinaţie variabilă, realizată cu ajutorul unui şurub micrometric. Pentru asigurarea unei curgeri perfecte în film, înainte de distribuţia sa pe plan înclinat, apa trece printr-un rezervor de liniştire şi printr-o cameră de distribuţie umplută cu inele raschig de sticlă. Debitul apei s-a menţinut constant atît la alimentare, cu ajutorul unui vas de nivel constant, cît şi la evacuare, prin intermediul unei închideri hidraulice. Pentru determinarea profilului de viteze s-au folosit perle de polistiren expandat imersate, la diferite adîncimi ale filmului de lichid; la fiecare adîncime viteza s-a

determinat prin măsurarea timpului în care perlele parcurgeau, în sensul curgerii filmului, o distanţă delimitată de două repere; poziţia reperelor a fost astfel aleasă încît vitezele măsurate să nu fie afectate de efectele de capăt ale filmului. Adîncimea de imersare a perlelor de polistiren este în funcţie de dimensiunile lor; s-a considerat că viteza determinată corespunde adîncimii pînă la care s-a imersat perla de polistiren.

Rezultate experimentale

Determinările au fost efectuate în condiţiile de variaţie a următorilor parametri:

— înclinarea planului;
— debitul lichidului;
— grosimea filmului.

Pentru a se verifica în ce măsură metoda propusă pentru determinarea profilului curgerii într-un film continuu este exactă, s-a determinat profilul vitezelor în lăţimea filmului, la suprafaţa acestuia (influenţa pereţilor marginali ai planului înclinat). În acest scop s-a împărţit lăţimea filmului în opt zone egale şi s-a determinat, prin metoda propusă, viteza în fiecare zonă. Rezultatele obţinute sînt reprezentate grafic în figura 2.

Se observă concordanţa foarte bună cu profilul cunoscut de parabolă. Din determinările experimentale efectuate se prezintă două serii de încercări, una la care s-a variat debitul L de alimentare cu lichid între limitele $3{,}5 \div 7{,}0$ cm^3/s (cu variaţia corespunzătoare a grosimii filmului), menţinîndu-se constant unghiul de înclinare α, prezentate în figura 3 şi altă serie în care s-au variat atît debitul L, cît şi înclinarea planului α, redate în figura 4; în abscisa diagramelor din figurile 3 şi 4 s-a reprezentat distanţa de la suprafaţa planului înclinat, pînă la care s-a afundat perla de polistiren. Se observă că pentru ambele serii de experienţe se obţin aceleaşi profile de viteze, (semiparabole deformate), valorile absolute fiind în funcţie de debitul L şi de înclinarea α; valoarea maximă a vitezei nu se găseşte la suprafaţa liberă, ci în apropierea acesteia. Aceste rezultate cantitative au fost verificate calitativ prin fotografierea distribuţiei unui lichid polar în filmul studiat; s-a obţinut un profil de distribuţie pe adîncimea filmului corespunzînd exact profilului de distribuţie a vitezelor.

În figura 5 s-a reprezentat variaţia raportului w/w_0, dintre viteza locală şi viteza la suprafaţa liberă a filmului, în funcţie de adîncimea acestuia; cele trei drepte, de pantă variabilă, s-au trasat neglijind punctul corespunzător maximului vitezei locale. Se observă o variaţie liniară a raportului considerat cu adîncimea filmului; panta dreptelor respective depinde sensibil de debitul lichidului.

Studierea transferului de masă

S-a folosit instalaţia din figura 1 B, obţinută prin completarea celei de la studiul hidrodinamicii filmului cu un circuit de alimentare şi de măsurare a gazului ce urma să fie absorbit în filmul de lichid; prin închiderea planului înclinat, s-a obţinut camera de absorbţie în care gazul era introdus şi evacuat prin conducte de sticlă perforate, în vederea asigu-

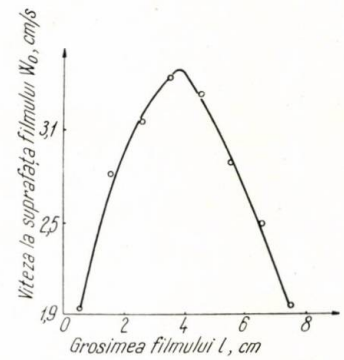


Fig. 2. Profilul vitezelor la suprafaţa filmului în lăţimea acestuia.

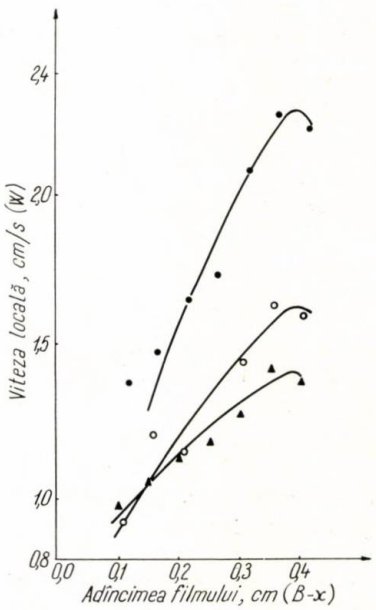


Fig. 3. Variaţia vitezei locale w cu adîncimea filmului $(B - x)$, la înclinare constantă:
● — L = 7,0; O — L = 5,0; ▲ — L = 3,5.

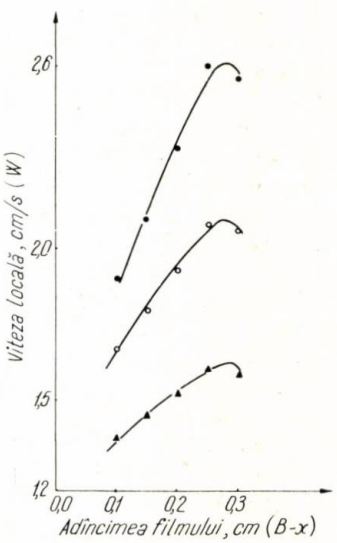


Fig. 4. Variaţia vitezei locale, în funcţie de debitul de lichid şi înclinarea planului:
● — L = 6,0; α = 27,6; O — L = 4,0; α = 13,8;
▲ — L = 3,0; α = 0,0.

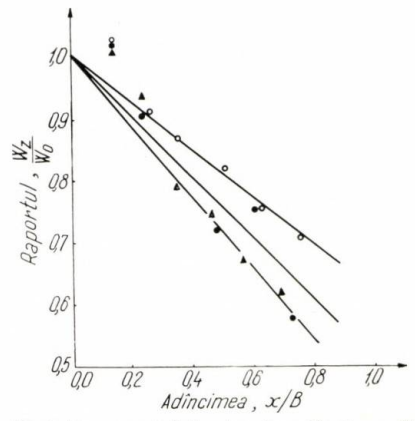


Fig. 5. Variația raportului w/w_0 în adîncimea filmului: ○ — L = 3,5; ● — L = 5,0; ▲ — L = 7,0.

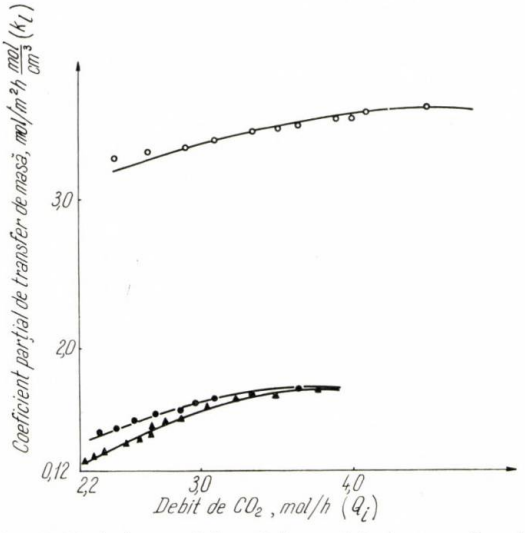


Fig. 6. Variația coeficientului parțial de transfer de masă cu debitul de CO_2.
○ — L = 6,0; α = 27,6; ● — L = 4,0; α = 13,8;
▲ — L = 3,0; α = 0,0.

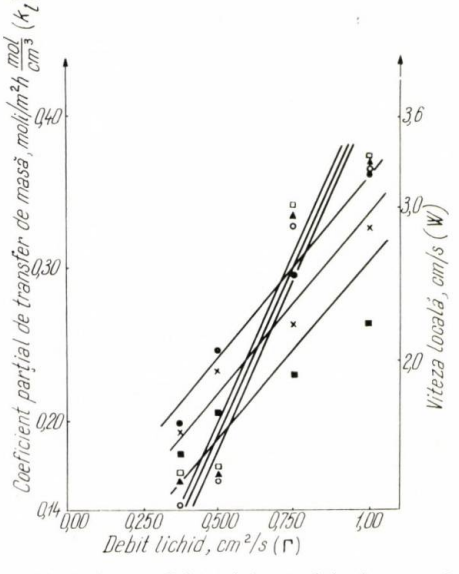


Fig. 7. Variația coeficientului parțial de transfer de masă și a vitezei locale în film în funcție de debitul Γ:
● — h = 0,0; × — h = 0,1; ■ — h = 0,2;
○ — Q_1 = 2,6; ▲ — Qi = 3,0; □ — Qi — 3,3.

rării unei distribuții cît mai uniforme; lichidul circulă sub formă de film ca în încercările precedente. Pentru măsurarea debitelor gazului la intrare și la ieșire s-au folosit debitmetre cu peliculă. Încercările s-au efectuat pentru sistemul CO_2—H_2O; temperatura de lucru în filmul lichid, fiind 22°C.

Rezultate experimentale. Datele experimentale obținute au permis calcularea coeficienților totali de transfer de masă. Dat fiind faptul că faza gazoasă a fost constituită numai din CO_2, și ținînd seamă de solubilitatea mică a acestui gaz în apă la presiunea atmosferică, se poate considera că întreaga rezistență la transferul de masă este concentrată în filmul de lichid; în acest mod, coeficienții totali de transfer de masă calculați din datele experimentale pot fi considerați identici, ca valoare numerică, cu coeficienții parțiali de transfer de masă.

Coeficienții parțiali de transfer de masă s-au calculat cu relația:

$$k_L = \frac{N_A}{A\,(\Delta C)_m} \tag{6}$$

în care:

$$N_A = Q_i - Q_e$$

$$(\Delta C)_m = \frac{\Delta C_1 - \Delta C_2}{2{,}3 \lg \frac{\Delta C_1}{\Delta C_2}}$$

$$\Delta C_1 = C^* - C_1; \quad \Delta C_2 = C^* - C_2.$$

Deoarece apa de alimentare nu conținea CO_2, s-a considerat C_1 = O. Variația coeficientului parțial de transfer de masă în filmul lichid în funcție de debitul de alimentare cu CO_2 este reprezentată în diagrama din figura 6. Se observă că debitul de gaz influențează sensibil viteza transferului de masă la debite mici în filmul de lichid.

Figura 7 ilustrează dependența strînsă dintre hidrodinamica filmului și intensitatea transferului de masă pentru cazul studiat.

Concluzii

Se prezintă considerații teoretice și tehnici experimentale privind hidrodinamica filmelor de lichid curgînd pe un plan înclinat.

Se propune o instalație și o tehnică de lucru originală pentru studiul distribuției vitezei într-un film de lichid.

Rezultatele obținute sînt în concordanță cu informațiile și datele din literatură. Profilul de viteză în interiorul filmului, în lungul normalei la suprafața de curgere, este o semiparabolă; valoarea maximă a vitezei nu corespunde suprafeței libere de curgere, ci se găsește în apropierea acesteia, în interiorul filmului.

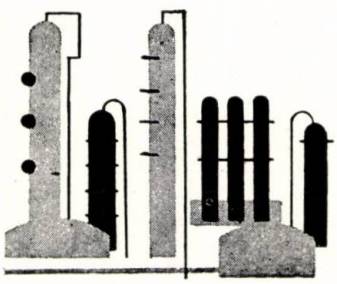
Se prezintă rezultatele experimentale, sub forma coeficienților parțiali de transfer de masă, pentru absorbția CO_2 într-un film de apă. Se observă o dependență strînsă între hidrodinamica filmului și intensitatea transferului de masă.

NOTAȚII

B — grosimea filmului, cm.
Γ — debit volumetric al lichidului pe unitatea de perimetru udat, cm^2/s.
η — viscozitatea lichidului ce formează filmul, g/cm. s.
ρ — densitatea lichidului ce formează filmul, g/cm^3.
g — accelerația gravitațională, cm/s^2.
α — unghiul de înclinare a planului, min.
w — viteza locală în interiorul filmului, cm/s.
w_0 — viteza de suprafață a filmului, cm/s.
$\bar{w}$ — viteza medie, cm/s.
y — adîncimea filmului măsurată de la suprafața planului de-a lungul normalei la aceasta, cm.
$x = B - y$ — adîncimea filmului măsurată de la suprafața liberă de curgere de-a lungul normalei la aceasta, cm.
L — debitul de lichid, cm^3/s.
l — lățimea filmului (planului înclinat), cm.
τ — timpul, s.
d — distanța dintre cele două repere fixe, lungimea zonei de lucru, cm.
N_A — cantitatea de gaz absorbită în unitatea de timp, mol/h.
C_1, C_2, C^* — concentrația CO_2 în filmul de apă, la intrare, la ieșire și, respectiv, la echilibru, mol/cm^3.
k_L — coeficientul parțial de transfer de masă în faza lichidă, $mol/m^2h\ \frac{mol}{cm^3}$.
A — aria suprafeței de contact cu gaz-lichid, m^2.
Q_i, Q_e — debitul CO_2 la intrare și, respectiv, la ieșire din camera de absorbție, mol/h.
$Re = \frac{4\rho\Gamma}{\eta}$, criteriul lui Reynolds.

Bibliografie

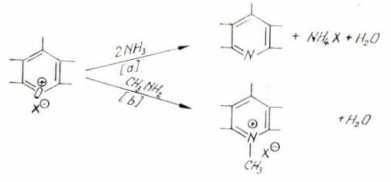
1. Nusselt, W. Z. În: Z. Ver. dent. Ing., **67**, 1923, p. 706–740.
2. Friedman, S. J. și Miller, C. O. În: Ind. Eng. Chem., **33**, 1941, p. 885–891.
3. Grimley, S. S. În: Trans. Inst. Chem. Engrs. London, **23**, 1945, p. 23.
4. Bird, R. B., Stewart, W. E. Lightfoot., E. N. Transport Phenomena, p. 39–40, John Wiley and Sons, New-York, 1965.
5. Paslay, P. R., Slibar, A. În: Trans. Soc. Rheol., **II**, 1958, p. 255.
6. Severs, E. T., Austin, J. M. În: Trans. Soc. Rheol., **I**, 1957, p. 191.
7. Hoffman, R. D., Myers, R. R. În: Trans. Soc. Rheol., **IV**, 1960.
8. Portalski, S. În: Chem. Eng. Sci., **18**, 1963, p. 787.
9. Portalski, S. În: Chem. Eng. Sci, **19**, 1964, p. 575.
10. Goodridge, F. și Gartside, G. În: Trans. Inst. Chem. Engr. (London), **43**, nr. 2, 1965.
11. Nedderman, R. M. În: Chem. Eng. Sci., **21**, 1966, p. 715.
12. Clifford, S. și Hurt, D. M. În: A.I. Ch. E. J., **6**, 1965, p. 178.
13. Lebouché, M. și Cognet, G. În: Genie Chimique, **92**, nr. 12, 1967, p. 2 002.
14. Wilkes, O. J. și Nedderman, R. M. În: Chem. Eng. Sci. **17**, 1962, p. 171.
15. Jackson, M. L. În: A. I. Ch. E. J., 1955, p. 231.
16. Hauratty, T. J. În: A.I. Ch. E. J., **7**, 1961, p. 488.
17. Jones, L. D. și Whitaker, S. În: A. I. Ch. E.J., **12**, 1966, p. 525.
18. Atkinson, B. În: A.I. Ch. E. J., **13**, 1967, p. 17.
19. Van der Hegge Zynen, B. G. În: Apl. Sci. Research, **6A**,, 1956, p. 129.
20. Ellis, S. R. M. În: Chem. Eng. Sci., **11**, 1966, p. 1 107.



• • • SCURTE COMUNICĂRI • • •

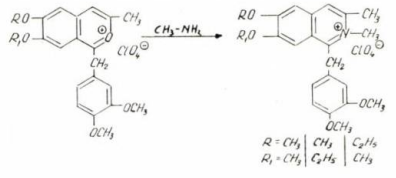
N. Bărbulescu şi G. Nicolae:
Săruri de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 — octahidroxantiliu. I. Reacţia cu amine alifatice primare. Transformarea percloratului de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 — octahidroxantiliu în perclorati de N-alchil 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 — octrahidroacridiniu.

Transformarea sărurilor de piriliu în derivaţi piridinici a fost realizată pentru prima oară în anul 1910 de Baeyer [1]. Prin tratarea sărurilor de piriliu cu amoniac rezultă baze piridinice (schema a), în timp ce prin tratarea cu amine primare alifatice sau aromatice se formează săruri de piridiniu (schema b):

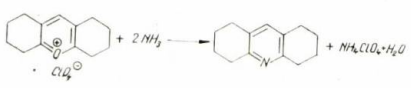


Ulterior, reacţia a fost extinsă la numeroase sisteme de către Dilthey [2], Gastaldi [3], Lombard [4], Wizinger [5], Balaban [6] şi colaboratorii.

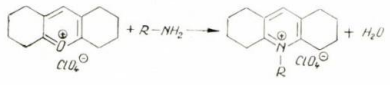
Dorofeenko şi colaboratorii [7] au aplicat această reacţie şi în seria percloraţilor de 2-benzopiriliu, obţinînd percloraţii de izochinoliniu respectivi:



Într-o lucrare anterioară [8], în care s-a descris sinteza percloratului de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octahidroxantiliu, s-a menţionat şi transformarea cantitativă a acestuia în octahidroacridina simetrică:



Acţiunea diverselor amine alifatice şi aromatice asupra percloratului de octahidroxantiliu prezenta interes în scopul obţinerii de săruri cuaternare de octahidroacridiniu:



Această reacţie are o mare importanţă deoarece octahidroacridina simetrică nu se cuaternizează cu uşurinţă, nici chiar cu derivaţi halogenaţi alifatici.

Partea experimentală

Reacţiile au fost efectuate în mediu de alcool metilic, folosindu-se 0,005—0,04 moli perclorat de octahidroxantiliu simetric (tabela 1). 2,88 g (0,01 moli) perclorat de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octahidroxantiliu se dizolvă în 50 ml alcool metilic absolut, apoi, la temperatura camerei, se introduce amina. Are loc o reacţie slab exotermă, şi amestecul de reacţie se colorează în roşu.

După refluxare timp de două ore pe baie de apă, se îndepărtează solventul prin distilare, iar reziduul obţinut se dizolvă într-o cantitate minimă de alcool metilic absolut sau acetonă anhidră, se adaugă cărbune animal şi se filtrează într-un pahar în care se găseşte eter etilic anhidru. Cristalele fine obţinute se recristalizează în acelaşi mod, pînă la un punct de topire constant.

Produsele obţinute sînt trecute în tabela 1.

1. Baeyer, A. În: Ber. Dtsch. Chem. Ges., **43**, 1910, p. 2 337. Baeyer, A. şi Piccard, J. În: Liebigs Ann. Chem., **384**, 1911, p. 208, **407**, 1914, p. 332.
2. Dilthey, W. În: J. Prakt. Chem., **94**, nr. 2, 1916, p. 53; **102**, nr. 2, 1921, p. 209; **104**, nr. 2, 1922, p. 28; Ber. Dtsch. Chem. Ges., **55**, 1922, p. 57.
3. Gastaldi, C. În: Gazz. chim. ital., **52**, 1922, p. 169; Gastaldi, C. şi Peyertti, G. L. În: Gazz. Chim. Ital.,**53**, 1923, p. 11.
4. Lombard, R. şi Kress, A. În: Bull. Soc. Chim. France, 1960, p. 1 528.
5. Wizinger, R., Losinger, S. şi Ulrich, P. În: Helv. Chim. Acta, **39**, 1956, p. 5.
6. Balaban, A. T. şi Neniţescu, C. D. În: Liebigs Ann. Chem., **625**, 1959, p. 74; Toma, C. şi Balaban, A. T. În: Tetrahedron, **7**, (Supl.), 1966, p. 9.
7. Dorofeenko, G. N., Sadekova, E. I., Krivun, S. V., Zhdanov, Yu. A. În: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **181**, nr. 2, 1968, p. 345.
8. Balaban, A. T. şi Bărbulescu, N. S. În: Rev. Roumaine Chim., **11**, 1966, p. 109.

Tabela 1

R	Temperatura de topire, °C	Solvent de recristalizare	Raportul reactanţilor	Randament, %	Formula brută	Greutate moleculară	Analiză de azot	
							calculat	găsit
CH_3	123—124	CH_3OH—Me_2CO Et_2O	3 ml soluţie apoasă 30% corespunzător la 0,02 moli. P.O.X. *	83,55	$C_{14}H_{20}NClO_4$	301,77280	4,64	4,68
C_2H_5	164—165,5	CH_3OH—Me_2CO Et_2O	4 ml soluţie apoasă 70% corespunzător la 0,04 moli. P.O.X.	92,06	$C_{15}H_{22}NClO_4$	315,79989	4,43	4,70
C_3H_7	243,5—244,5	CH_3OH—Et_2O	0,8 ml corespunzător la 0,01 moli. P.O.X.	65,28	$C_{16}H_{24}NClO_4$	329,82698	4,24	4,55
C_4H_9	227	CH_3OH—Et_2O	1 ml corespunzător la 0,01 moli. P.O.X.	72,01	$C_{17}H_{26}NClO_4$	343,85407	4,07	4,01
n-$C_{12}H_{25}$	74—75	CH_3OH—Et_2O zăpadă carbonică	1,8535 g corespunzător la 0,01 moli. P.O.X.	55,82	$C_{25}H_{42}NClO_4$	456,07079	3,07	2,69
CH_2-CH=CH_2	101—102	CH_3OH—Me_2CO Et_2O — zăpadă carbonică	0,38 ml corespunzător la 0,005 moli. P.O.X.	68,76	$C_{16}H_{22}NClO_4$	327,81074	4,27	4,52

* P.O.X. = perclorat de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 — octahidroxantiliu.

Gh. Nedelcu şi A. Mihai: **Variaţia conductibilităţii electrice în timpul reducerii catalizatorilor NiO/Al_2O_3 şi $NiO-CoO/Al_2O_3$**

Proprietăţile fizice ale catalizatorilor de NiO/suport sînt deseori influenţate de natura suportului, de prezenţa unor elemente promotoare, cît şi de concentraţia nichelului din catalizatori.

Astfel, catalizatorii de nichel depuşi pe γ — alumină şi η — alumină [1], preparaţi prin impregnarea suportului cu soluţii de azotat de nichel hexahidratat, reduşi cu hidrogen la 500°C, prezintă proprietăţi diferite, după cum rezultă din tabela 1.

Tabela 1

Catalizator	Suport B.E.T. m^2/g	Suport Ni m^2/g	H Chemosorbit (cm^3 S.T.P.) $m^2/cat. \times 10^4$	% din Ni total extras de CO
η-Al_2O_3	240	—	0,70	—
2,57% Ni—η-Al_2O_3	195,2	—	1,60	1,4
6,48% Ni—η-Al_2O_3	192,6	0,58	9,60	14,0
γ-Al_2O_3	204	—	0,30	—
2,56% Ni—γ-Al_2O_3	181,5	—	1,50	3,0
6% Ni—γ-Al_2O_3	179	1,24	22,90	27,0

Suprafaţa nichelului a fost calculată pe baza faptului că fiecare atom de hidrogen ocupă 6,5 Å² [2,3]. Suprafaţa specifică a fost măsurată prin metoda B.E.T.

Comportarea fizică a catalizatorului de nichel impregnat diferă în funcţie de tipul suportului; de asemenea, diferă şi culoarea catalizatorului. Catalizatorul Ni — γ-Al_2O_3 este verde, iar cel de Ni — η Al_2O_3 este albastru. În figura 1, se dau spectrele de reflexie difuză a celor doi catalizatori în funcţie de lungimea de undă.

O interpretare cantitativă a acestor spectre este dificilă. O explicaţie ar constitui-o formarea ionilor de Ni (II), atît în sistemul octaedral, cît şi în cel tetraedral, dacă se formează aluminatul de nichel sau un compus de tip aluminat, şi o a doua explicaţie ar fi apariţia ionilor de Ni (III), datorită inducţiei de valenţă [4]. Diferenţa dintre aceşti catalizatori a fost exemplificată prin comportarea catalizatorilor reduşi. Reducerea catalizatorilor are un efect neesenţial asupra comportării fizice, cu excepţia catalizatorului 6% Ni — γ Al_2O_3, care devine negru. Pe baza acestei observaţii se poate spune că în catalizatorii de 2% Ni — γ-Al_2O_3, 2% Ni — η Al_2O_3 şi 6% Ni — η-Al_2O_3 nichelul nu este redus la starea metalică cu hidrogen, în timp ce catalizatorul cu 6% Ni — γ Al_2O_3 redus conţine o cantitate importantă de nichel metalic. Totodată, din datele de adsorbţie a hidrogenului pe aceşti catalizatori se observă că, în cazul catalizatorilor care conţin 2% Ni — γ,η — alumină, cantitatea de hidrogen adsorbit pe m^2 de catalizator este foarte mică; în schimb, catalizatorul 6% Ni — γ-Al_2O_3 a adsorbit de aproximativ două ori mai mult hidrogen decît catalizatorul 6% Ni — η-Al_2O_3. La aceeaşi concluzie se ajunge şi prin determinarea cantităţii de nichel capabilă de a fi extrasă din catalizator cu ajutorul oxidului de carbon (fig. 2). Din figura 2 se observă că în cazul catalizatorului Ni — γ, η — Al_2O_3 cu 2% Ni se extrage o cantitate mică de Ni, spre deosebire de catalizatorul cu un conţinut de 6% Ni rezultat, de asemenea, o comportare diferită a catalizatorilor cu 5,5% Ni. Catalizatorii cu concentraţii de Ni > 5,5% conţin cantităţi mai mici de ioni de Ni^{3+}, comparativ cu catalizatorii cu 3—5,5% Ni. Conţinutul de nichel în catalizatori a fost cuprins între 3 şi 36% Ni.

Aceste observaţii i-au determinat pe autori să studieze variaţia coductibilităţii electrice în timpul reducerii catalizatorului NiO/Al_2O_3 simplu, cît şi cu adaos de CoO, cu concentraţii de Ni sau Co mai mari decît 5,5%. Conductibilitatea electrică fiind o proprietate de volum, va oferi o imagine globală atît a reducerii NiO dispersat pe suprafaţa externă, cît şi în microporii suportului.

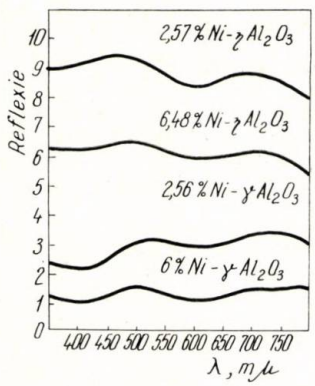


Fig. 1. Spectrul de reflexie difuză a catalizatorului de Ni — γ-Al_2O_3 şi Ni — η-Al_2O_3.

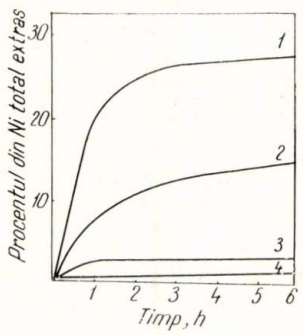


Fig. 2. Nichelul extras din catalizatorul Ni — Al_2O_3 cu monooxidul de carbon:
1 — 6% Ni — γ-Al_2O_3; *2* — 6,48% Ni — η-Al_2O_3; *3* — 2,56% Ni — γ-Al_2O_3; *4* — 2,57% Ni — η-Al_2O_3

Din studiul variaţiei conductibilităţii electrice [5] şi al susceptibilităţii magnetice [6] a catalizatorilor de Ni/Al_2O_3 în raport cu concentraţia de Ni din catalizator, cu sau fără adaosuri de alcalii, a

Rezultate experimentale şi discuţii

Pentru prepararea catalizatorilor s-a utilizat η — Al_2O_3 cu o structură şi cristalinitate bine definite, tratată termic la 600°C. Suportul a fost impregnat cu o soluţie de azotat de nichel, respectiv de cobalt. După impregnare şi uscare catalizatorii au fost calcinaţi la 400°C şi apoi reduşi cu hidrogen în reactorul de conductibilitate electrică. Conductibilitatea electrică s-a calculat din datele de rezistenţă electrică determinările fiind efectuate pe pastile de catalizator utilizînd electrozi de platină.

În figura 3 s-au reprezentat izotermele de conductibilitate electrică la temperatura de 400°C în funcţie de timp în mediu de hidrogen.

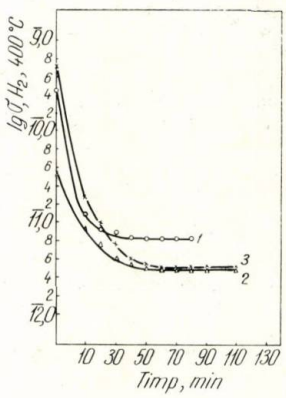


Fig. 3. Variaţia conductibilităţii electrice a catalizatorilor în funcţie de timp, în mediu de hidrogen:
1 — 20% Ni — Al_2O_3; *2* — 20% Co — Al_2O_3; *3* — 17% Ni — 3% Co — Al_2O_3.

Adsorbţia hidrogenului pe catalizatori se manifestă printr-o scădere bruscă — pînă la un ordin de mărime — a conductibilităţii electrice, ceea ce confirmă caracterul de semiconductori „p" al acestor sisteme catalitice. Considerînd valorile conductibilităţii în prezenţa aerului — notate pe ordonată — pînă la valoarea de echilibru în hidrogen — adică după aproximativ 40 min de la admisia hidrogenului, se menţionează că cel mai pronunţat caracter „p" îl prezintă sistemul bicomponent Ni — Co/Al_2O_3 (curba 3).

Este posibil ca această observaţie să poată fi corelată cu efectul promotor al Co în sistemul de bază Ni/Al_2O_3. Aceste scăderi de conductibilitate se datoresc şi faptului că, o dată cu donarea de electroni de către hidrogenul chemosorbit, se produce şi o reducere a oxizilor la metal. Un aspect ce se desprinde din aceste determinări se referă la valorile energiei de activare a conductibilităţii electrice. Catalizatorul Ni — Co/Al_2O_3 are o energie de activare a conductibilităţii electrice de 6,5 kcal/mol, iar energia de activare a conductibilităţii electrice a catalizatorului monocomponent $Co-Al_2O_3$ este de 9,5 Kcal/mol.
În concluzie, adaosul de CoO la catalizatorul de NiO/Al_2O_3 produce o creştere a conductibilităţii electrice, determinată în aer (punctele înscrise pe axa ordonatei), şi o scădere evidentă a conductibilităţii electrice în mediu de hidrogen (curba *3* din figura 3.

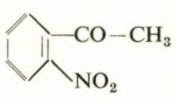
1. Swift H. E., Lutinski, F. E. şi Tobin, H. H. În: J. Catal. **5**, nr. 3, 1966, p. 285
2. Dietz, R. E. şi Selwood, P. W. În: J. Chem Phys., **32**, 1961, p. 270.
3. Yates, D. J., Taylor W. F. şi Simfelt, J. H. În: J. Amer. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 2 996.
4. Selwood, P. W. În: J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 883.
5. Nicolescu, I. V., Popescu, A., Ionescu, A. şi Bărbat, L. În: Rev. Roumaine Chim., **11**, nr. 3, 1966, p. 357.
6. Popescu, A., Bădărău, E şi Nedelcu, Gh., Analele Univ. Bucureşti, nr. 1, 1968, p. 115.

P. N. Ştefănescu: **Contribuţii privind o nouă sinteză a indolului**

În literatura de specialitate [1], se prezintă numeroase metode pentru obţinerea indolului: unele dintre acestea cu aplicaţii industriale, permit obţinerea de randamente mari şi cu o puritate satisfăcătoare. Dacă aceasta este situaţia nucleului indolic nesubstituit, nu acelaşi lucru se poate spune atunci cînd intervin unul sau mai mulţi substituenţi, mai ales cînd aceştia sînt de natură diferită [2]. Acest lucru a determinat pe diverşi cercetători să conceapă şi să pună la punct noi metode de sinteză a nucleului indolic. Pe linia acestor preocupări se înscriu şi cercetările prezentate de autori în continuare.
O sinteză interesantă de preparare a amidelor plecînd de la metil-cetone este metoda lui Willgerodt:

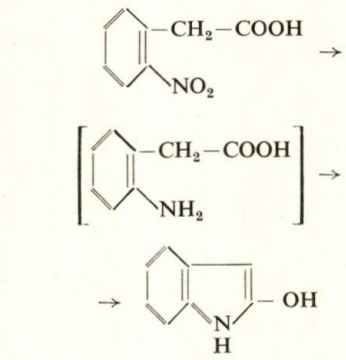
$$R-CO-CH_3 \xrightarrow[S_x\ (NH_4)_2]{} R-CH_2-CONH_2$$

Kindler a adus unele modificări reacţiei, permiţînd astfel obţinerea directă a acidului respectiv.
În cazul de faţă, pentru sinteza indolului s-a plecat de la o-nitroacetofenonă:

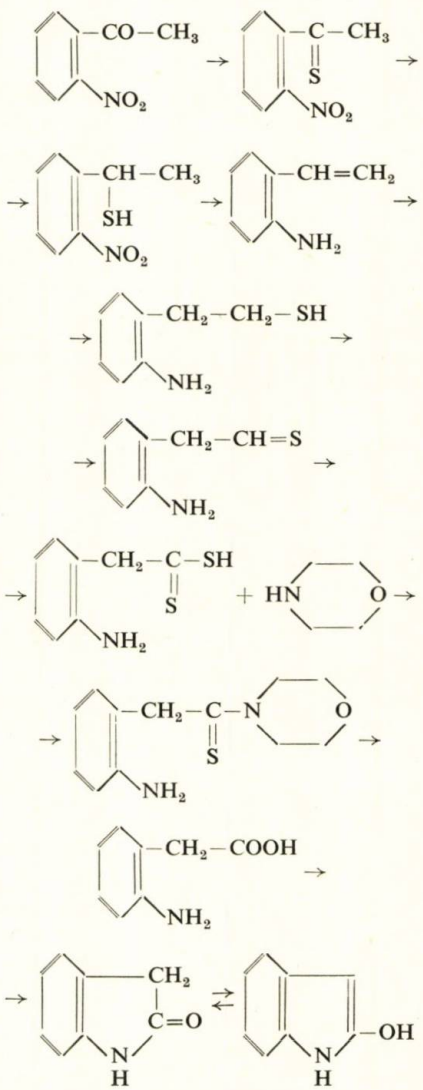


care a fost supusă reacţiei Willgerodt-Kindler [3, 4, 5, 6] obţinîndu-se în final oxindolul.

S-a ales această cale, spre deosebire de cea cunoscută, care pleacă de la acid *o*-nitrofenilacetic:



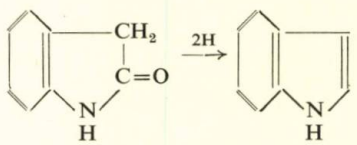
Considerentele care au stat la baza alegerii metodei propuse de autori au fost de ordin teoretic, întrucît din punct de vedere practic obţinerea *o*-nitroacetofenonei este mult mai dificilă decît a acidului *o*-nitrofenilacetic.
Trecerea de la *o*-nitroacetofenonă la oxindol se face, după părerea autorilor, conform următoarelor reacţii:



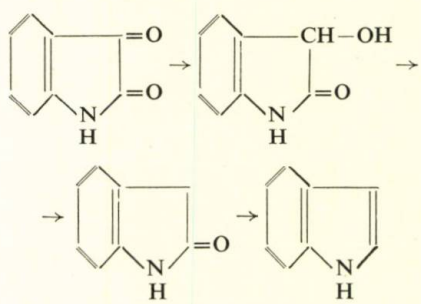
Acestea sînt de fapt reacţiile clasice ale metodei Willgerodt-Kindler de obţinere a acizilor plecînd de la metilcetone:

$$R-CO-CH_3 \rightarrow R-CH_2-COOH$$

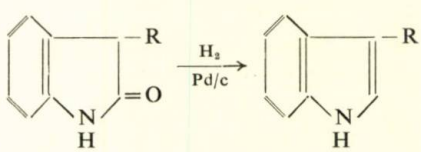
Datorită condiţiilor reacţiei, izolarea produselor intermediare nu s-a putut face, ca atare ecuaţiile arătate sînt cu titlu de ipoteză, fiind aceleaşi cu cele descrise în literatură pentru reacţia menţionată [7, 8, 9, 10, 11].
Reducerea oxindolului nu se poate face în condiţiile existente şi, ca atare, se recurge la metoda care foloseşte hidrura de litiu-aluminiu:



Reducerea oxindolului este o operaţie dificilă, fapt care a determinat pe unii autori care nu au abordat-o cu suficientă atenţie să ajungă la concluzii diferite. Lucrările devenite clasice, menţionate de Grignard în tratatul său [1], demonstrează posibilitatea reducerii izatinei şi a oxindolului la indol:



O serie de alţi autori [12, 13] realizează reducerea oxindolului nealchilat la azot, cu hidrogen, în prezenţa paladiului depus pe cărbune:



Exemplele sînt mult mai numeroase însă ne limităm la cele prezentate, această scurtă incursiune avînd rolul de a elucida în parte eventualele nelămuriri.

Partea experimentală

Metoda Willgerodt-Kindler: într-un balon rotund, prevăzut cu refrigerent ascendent, se introduc: 0,3 moli *o*-nitroacetofenonă; 0,45 moli sulf sublimat; 1,0 moli morfolină.
Amestecul se încălzeşte pe baie de ulei la 160°C — temperatura băii — timp de 15 ore, fără întrerupere. În timpul reacţiei are loc degajare de hidrogen sulfurat; se îndepărtează excesul de morfolină prin distilare în vid, şi la produsul din balon se adaugă 600 ml soluţie hidroxid de sodiu 10% şi se refluxează timp de 8—10 ore; sfîrşitul hidrolizei este indicat prin aceea că masa brună de tiomorfolidă s-a descompus şi nu mai pluteşte în masa lichidu-

lui, rezultînd o soluţie clară de culoare roşu închis.
Soluţia se încălzeşte încă 30 min cu puţin cărbune decolorant, se filtrează şi se lasă să se răcească, oxindolul extrăgîndu-se cu benzen. Produsul recristalizat din benzen are p.t. = 125°C (lit. 126–127°C), randament: 78–80%. C_8H_7NO (133, 14):
calculat: C 72,16 H 5,29 N 10,52;
găsit: C 72,11 H 5,19 N 10,50.
Reducerea: la o soluţie formată din 1,9 g $LiAlH_4$ în 100 ml eter anhidru se adaugă sub agitare 3 g oxindol dizolvat în 100 ml benzen anhidru. Amestecul se refluxează circa 4 ore (protejat de umiditatea atmosferică), se lasă să se răcească şi se adaugă apă. Se filtrează, şi soluţia se tratează cu cărbune decolorant, după care se evaporă în vid şi se lasă să cristalizeze indolul. P.t. = 50°C (lit. 52°C); randament: 62%.

1. Grignard, V., Traité de chimie organique Paris, **8** şi 9, 1942.
2. Răileanu, D. şi Nenițescu, C. D. În: Studii şi cercetări chimice nr. 4, 1965, p. 335.
3. * * * Organicum-organisch chemischesgrund praktikum, 620, Berlin, 1962.
4. Ştefănescu, N. P. Teză de doctorat, Iaşi, 1968.
5. Ştefănescu, N. P. În: Rev. Chim., nr. 2, 1969, p. 65.
6. Ştefănescu, N. P. Brevet R.S.R., nr. 53449, 1959.
7. Willgerodt, C. În: Ber. **20**, 1887, p. 2 468,
8. Willgerodt, C. În: Ber., **21**, 1887, p. 534.
9. Willgerodt, C. În: J. Prakt. Chem, **2**, 80, 1909, p. 183.
10. Willgerodt, C. şi Hambrecht, W. În: Prakt. Chem., **2**, 81, 1910. p. 74,
11. Willgerodt, C. şi Scholtz, T. În: J. Prakt. Chem., **2**, 81, 1910, p. 382.
12. Taconi, G. În: Il Farmaco, Ed. Sci., **20**, 1965, p. 902.
13. Pietra, S. În: Il Farmaco, Ed. Sci., **13**, 1958, p. 75.

Nelly Demian, Margareta Tomescu, Maria Georgescu şi V. Părăuşanu:

Reacţii de esterificare catalizate de schimbători de ioni, I. Sinteza acetatului de *n*-amil

Schimbătorii de ioni au creat noi condiţii de lucru în domeniul sintezei organice. Cu ajutorul lor s-a realizat un mare număr de reacţii chimice: esterificarea, hidroliza, condensarea Knoevenagel şi Michael, condensarea aldolică şi benzoică, sinteza acetalilor, scindarea acizilor halogenaţi, adiţia oxigenului la dubla legătură, izomerizări şi alte modificări structurale [1,2, 3, 4].
Numărul mare de studii cu privire la acţiunea catalitică a schimbătorilor de ioni se datoreşte nu numai noutăţii şi interesului ştiinţific, dar, mai ales, numeroaselor avantaje pe care le prezintă această metodă.
Schimbătorii de ioni nu impurifică produsele de reacţie obţinute şi duc la formarea unor cantităţi mici de produse secundare. Produsul de reacţie este mult mai curat decît în cazul catalizei omogene cu acizi sau baze şi poate fi uşor purificat. Răşina se îndepărtează prin filtrare sau decantare şi uneori este posibilă distilarea produselor de reacţie direct de pe răşina catalizatoare. Aceste elemente simplifică procesul tehnologic.

Schimbătorii de ioni pot cataliza reacţiile substanţelor sensibile în mod obişnuit la acizi sau baze, care trebuie efectuate în condiţii deosebit de blînde [1].

Acţiunea selectivă a schimbătorilor de ioni permite folosirea lor prin dirijarea unei reacţii chimice spre unul dintre produsele de reacţie. Un exemplu în acest sens îl prezintă hidroliza acetatului de vinil, care poate fi hidrolizat selectiv cu o răşină schimbătoare de cationi, în prezenţa poliacetatului de vinil, care nu este hidrolizat [2].

Prezenţa altor ioni decît a celor H^+ în zonele de schimb poate, de asemenea, determina o anumită selectivitate a acţiunii catalitice. Condensarea benzoică are loc sub acţiunea catalitică a unui schimbător de anioni puternic bazic, trecut în formă de cianură. Cercetările lui Dürr au arătat că la această condensare ionul CN^- este catalizatorul propriu-zis [3]. Selectivitatea, în cazul catalizei prin schimbători de ioni, poate fi obţinută şi prin folosirea răşinilor schimbătoare de ioni cu aciditâţi sau bazicităţi diferite. S-a sugerat că printr-o modificare corespunzătoare a grupelor acide sau bazice ale răşinii s-ar putea obţine o specificitate atît de mare, încît răşina ar cataliza numai o singură reacţie [4]. Utilizarea amestecului de schimbători de anioni şi cationi permite realizarea unor efecte combinate, simplificînd astfel procesul tehnologic. Mastagli şi Lagrange au realizat cu amestec de cationit şi anionit cataliza simultană a două reacţii suprapuse; hidroliza oenantatului catalizată cu schimbătorii de cationi şi condensarea Knoevenagel a aldehidei oenantice cu ester cianacetic catalizată cu schimbători de ioni [5].

Schimbătorii de ioni permit realizarea unor economii în procesul de fabricaţie. Folosirea lor evită pericolul corodării vaselor de reacţie existent în cazul reacţiilor catalizate cu acizi sau baze. Schimbătorii de ioni pot fi utilizaţi după regenerarea cu bază sau, respectiv, cu acid, fără a micşora astfel activitatea lor catalitică. Un argument important care pledează în favoarea utilizării schimbătorilor de ioni îl prezintă, în special, uşurinţa cu care se poate trece de la procedeul discontinuu la procedeul continuu pe coloană. Acţiunea catalitică a schimbătorilor de ioni se bazează pe prezenţa ionilor de hidrogen sau de hidroxil legaţi de macromoleculele insolubile în mediul de reacţie. Un cationit va cataliza reacţiile care în mod obişnuit sînt catalizate de acizi, iar un anionit pe cele care prin metoda clasică au loc în prezenţa alcaliilor.

Reacţiile de esterificare se produc, de obicei, uşor în prezenţa unei răşini puternic acide, cu condiţia ca moleculele de alcool şi de acid să nu fie prea mari. În literatura de specialitate au apărut studii cu privire la sinteza diferiţilor esteri: glicoldiacetat, triacetine, cloracetat de etil, acetat de metil, furfurol acetat, esterul etilic al acidului aminoacetic, oleatul de butil. Ele au dovedit că prezenţa schimbătorilor de ioni accelerează mult procesul de esterificare [6–9].

Majoritatea lucrărilor asupra esterificării cu schimbători de ioni sînt efectuate în condiţii de lucru sugerate de cele în care reacţia se produce în fază omogenă cu catalizatori acizi sau bazici şi urmăresc influenţa diferiţilor factori asupra mersului reacţiei.
În această lucrare se prezintă rezultatele esterificării acidului acetic cu alcool *n*-amilic în proces catalitic eterogen.
Pregătirea catalizatorului. Schimbătorul de cationi utilizat a fost o răşină acidă polistirensulfonică, cu reticulare 8%, avînd o capacitate de schimb de 5,37 m val/g ionit uscat şi o granulaţie de 0,5–0,6 mm. Răşina schimbătoare de ioni folosită drept catalizator trebuie să se găsească integral sub formă H^+. Pentru aceasta ea a fost tratată cu HCl 10%, apoi cu apă deionizată, pînă cînd efluentul nu mai dădea reacţia ionului Cl^-. Răşina astfel pregătită a fost uscată la aer pînă la umiditatea de 7%.
Rezultate experimentale. Ca materie primă s-au folosit acid acetic glacial şi alcool n-amilic. Constantele fizice sînt prezentate în tabela 1 şi corespund celor similare din literatură.
Reacţiile de esterificare au fost efectuate într-un balon cu şlif prevăzut cu termometru, refrigerent ascendent şi agitator magnetic. În cazurile în care s-a îndepărtat apa de reacţie prin refluxarea cu benzen, balonul a fost prevăzut şi cu un dispozitiv ASTM.
S-a urmărit variaţia conversiei în timp, prin titrarea periodică a acidului remanent în balon cu o soluţie alcoolică de KOH 0,5 N.
În cazul reacţiilor care au avut loc cu îndepărtarea apei prin antrenare cu benzen, sfîrşitul reacţiei a fost indicat de rămînerea constantă a apei în ASTM.
După terminarea reacţiei, schimbătorul de ioni a fost separat prin filtrare, iar amestecul de reacţie a fost distilat pentru separarea esterului.
Caracteristicile fizice ale substanţelor folosite şi ale esterului preparat sînt indicate în tabela 1.

Influenţa temperaturii asupra vitezei de reacţie. S-a studiat influenţa temperaturii asupra gradului de transformare a acidului acetic în următoarele condiţii experimentale:

Raport molar:	acid acetic/alcool *n*-amilic	1/4;
Raport:	cationit/acid acetic	20%
	Temperatura de reacţie	50, 60, 70 (± 0,2°C)

Rezultatele obţinute sînt prezentate în figura 1.

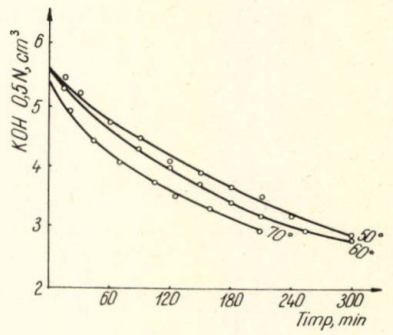


Fig. 1.

După cum se poate observa, creşterea temperaturii influenţează favorabil viteza de reacţie.

Tabela 1

	Acid acetic glacial	Alcool *n*-amilic	Acetat de *n*-amil
P_f°C	118	137	148.4
d_4^{20}	1,055	0.809	0.879
n^{20}	1,36976	1,4101	1,4012

Influența concentrației catalizatorului asupra vitezei de reacție s-a studiat urmărind variația conversiei în timp, în funcție de concentrația în schimbător de ioni. Concentrația catalizatorului a fost raportată la cantitatea de acid acetic folosit.

Reacțiile au fost efectuate în următoarele condiții de lucru:

Raport molar: acid/alcool *n*-amilic	1/4;
Raport: cationit/acid acetic	10, 20, 30%;
Temperatura de reacție	60 ± 0,2°C

Rezultatele experimentale sînt prezentate în figura 2.

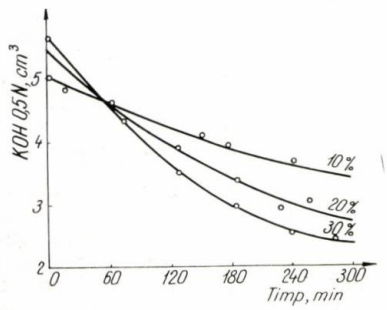


Fig. 2.

O dată cu creșterea concentrației schimbătorului de ioni se mărește și viteza de reacție. Catalizatorul poate fi reutilizat după o prealabilă regenerare, fără a se observa vreo pierdere aparentă de activitate.

Refluxarea amestecului de reacție în prezența benzenului are un dublu scop, reglarea temperaturii și îndepărtarea apei de reacție ca azeotrop.

Esterificările cu îndepărtarea apei de reacție au fost efectuate în următoarele condiții:

Raport molar: acid/alcool *n*-amilic	1/4
Raport: cationit/acid acetic	20%
Temperatura de reacție	temperatura de fierbere a azeotropului, apă-benzen: 69,25°C

Datele experimentale obținute sînt prezentate în figura 3.

Se observă că, în aceste condiții, se reduce timpul de reacție pentru atingerea unei anumite valori a conversiei și se mărește randamentul reacției.

Comparînd rezultatele obținute în procesul de sinteză a acetatului de amil în sistem catalitic eterogen cu cele similare prin cataliză omogenă, se observă că pentru atingerea aceleiași conversii timpul de reacție este cu circa 20—30% mai redus, iar temperatura este cu 10°C în medie mai coborîtă, în cazul în care esterificarea este realizată în sistem catalitic eterogen.

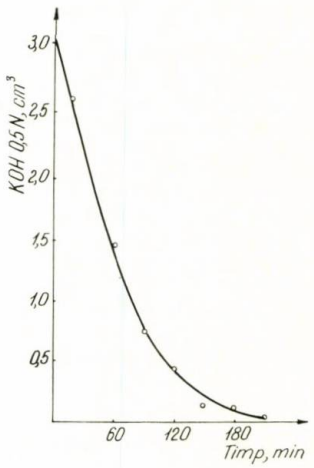
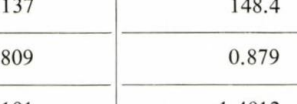


Fig. 3.

1. Wheaton, R. M. și Seamster, A. H., Kirk-Othmer Encycl. În: Chem. Technol., 1966, p. 871.
2. Devel, H., Solms, J., Auyas, W. L. și Huber, G. În: Helv. Chim. Acta, **34**, 1951, p. 1 849.
3. Durr, G. C. R., Hebd Seances Acad. Sci, **242**, 1956, p. 1 630.
4. Astle, I., Calmon and Kressman, „Ion exchangers in Organic and Biochemistry" Interscience Publischer, New York, 1957, p. 665.
5. Mastagli, P. și Lagrange, G. C. R., Hebd Seances Acad. Sci., **246**, 1958, p. 281.
6. Sussman. În: Ind. Eng. Chem., **38**, nr. 1, 1946, p. 228.
7. Levesque, M. și Craig., A. În: Ind. Eng. Chem., **40**, 1948, p. 96.
8. Ksoov, O. N. și Fedosyuk, L. G. În: Z. Prikl. Chim., **40**, nr. 12, 1967, p. 2 853.
9. Karpov, O. N., Bystrova R. M. și Fedosyuk, L. G., Chist. Khim. Veshchestv., **29**, 1966, p. 329—335.



Am reținut

pentru dumneavoastră...

În tehnologia acidului fosforic sînt de semnalat următoarele progrese mai importante: — obținerea acidului fosforic de o puritate corespunzătoare industriei detergenților și în scopuri alimentare cu ajutorul unor rășini schimbătoare de ioni.

În acest sens, societatea Multi-Minerals din Canada a pus la punct un procedeu care constă din atacul rocilor fosfatice cu acid fosforic cu formare de fosfat monocalcic, urmat de trecerea acestuia printr-un cationit cu formare de acid ortofosforic liber. Acidularea rocilor cu acid fosforic reciclat decurge la temperatura de 95°C cu un exces de șase ori mai mare decît cel stoichiometric necesar. Fosfatul monocalcic format în aceste condiții cristalizează prin coborîrea temperaturii la 10—15°C și este separat prin filtrare. Apoi fosfatul monocalcic este trecut printr-o coloană cu schimbători de ioni, care reține ionul de calciu. Rășina este regenerată cu ajutorul unui acid mineral.

Grupul italian Montedison a pus la punct un procedeu bazat pe același principiu care constă din tratarea directă a rocilor fosfatice sub forma unei suspensii apoase cu o rășină cationică cu formarea de acid fosforic liber, de acid fluorhidric și de sare de calciu a rășinii. În acest procedeu obținerea unui acid fosforic lipsit de cationii metalici este condiționată de utilizarea unui exces de rășină.

Rășina utilizată se obține prin sulfonarea unor copolimeri ai stirenului cu divinilbenzenul. Viteza de reacție depinde în mare măsură de finețea măcerării rocii fosfatice, în condiții obișnuite, reacția de schimb de cationi durînd în medie o oră. După separarea rășinii soluția de acid fosforic obținută, avînd o concentrație de circa 2% P_2O_5 este recirculată în proces pînă la atingerea unei concentrații de 8%. Rășina este regenerată cu ajutorul unei soluții concentrate de acid clorhidric.

Un al treilea procedeu ce este necesar a fi menționat întrucît prezintă interes mai ales pentru țările lipsite de zăcăminte proprii de sulf sau sulfuri, dar care dețin în schimb bogate zăcăminte de sare și de calcar, este procedeul integrat pus la punct de către grupul Allied Chemical Corp. Este cunoscut faptul că atacul fosforitelor cu acid clorhidric duce la formarea de acid fosforic și clorură de calciu și că acidul clorhidric nu poate fi regenerat din clorura de calciu, datorită temperaturilor relativ foarte ridicate la care aceasta hidrolizează în raport, cu, de exemplu, clorura de magneziu pentru care s-a pus la punct astfel de procedee. În acest context noul procedeu prevede regenerarea acidului clorhidric din clorura de calciu prin tratarea acesteia cu silice sau alumină.

Procedeul de hidroliză a clorurii de calciu cu silice sau alumină în prezența vaporilor de apă este cunoscut de mai multă vreme, dar a întîmpinat greutăți mari la industrializare. Procedeul pus la punct de grupul Allied se afirmă că este avantajos pe scară industrială, subprodusele rezultate, silicatul de calciu sau aluminatul de calciu fiind produse de bază în industria cimentului. Utilajul cheie în noul procedeu este un reactor în pat fluidizat în care bioxidul de siliciu sau alumina, sau un amestec al acestora, reacționează cu clorura de calciu în soluție, cu formare de silicați și acid clorhidric. Acidul clorhidric gaz este folosit la acidularea rocilor fosfatice într-o serie de turnuri în care circulă în contracurent cu acesta. După acidulare acidul fosforic format este extras din masa de reacție cu ajutorul unui solvent organic. Reactorul în pat fluidizat folosit la descompunerea clorurii de calciu este construit din oțel carbon și căptușit cu cărămizi refractare. Temperatura optimă de reacție este între 700 și 950°C, iar condițiile optime de lucru sînt realizate cînd proporția de clorură de calciu din cuptor nu depășește 15% în greutate, iar timpul de retenție în reactor depășește două ore.

Gazele rezultate din reactor trec printr-un ciclon pentru separarea particulelor antrenate și apoi sînt răcite cu ajutorul unui curent de aer ce este astfel preîncălzit și utilizat apoi în reactorul în pat fluidizat. Gazele de reacție răcite la circa 100°C și avînd un conținut de circa 10% acid clorhidric sînt introduse în turnurile de acidulare care funcționează la presiunea atmosferică. Condițiile de reacție implică construirea acestora din oțel cauciucat sau căptușit cu polipropilenă. Procesul de acidulare decurge în contracurent, între suspensia apoasă de roci fosfatice conținînd 20—40% substanță solidă și gazele conținînd acid clorhidric. Gazele reziduale care se evacuează de la ultimul turn de acidulare fiind complet lipsite de acid clorhidric se evacuează în atmosferă.

Solventul folosit la extracția acidului fosforic din masa de reacție poate fi un alcool C_4 sau C_5, trietilfosfatul și anumite amide, cel mai preferat fiind însă alcoolul izoamilic.

Tot în cadrul perfecționărilor tehnologice axate pe fabricarea acidului fosforic este de menționat și procedeul SIR de obținere a acidului fosforic destinat fabricării tripolifosfatului de sodiu. În procedeele convenționale de fabricare a acidului fosforic roca este atacată cu acid sulfuric în exces cu formare de sulfat de calciu. Excesul de acid sulfuric nu este însă dorit în cazul în care acidul fosforic este destinat fabricării de tripolifosfat de sodiu datorită sulfatului de sodiu ce se formează din excesul de acid sulfuric folosit inițial în timpul fazei de neutralizare. În procedeul SIR, excesul de acid sulfuric este eliminat prin tratarea acidului fosforic rezultat după filtrare cu rocă fosfatică fin măcinată.

70% din cantitatea totală de fluor existentă în roca fosfatică este trecută în acid fosforic sub formă de acid fluosilicic, eliminarea acestuia făcîndu-se prin reciclarea soluției de fosfat de sodiu. Fluosilicatul de sodiu rezultat se prezintă sub forma unor cristale pure ce pot fi îndepărtate cu ușurință prin filtrare. Dacă în faza anterioară roca fosfatică fin măcinată este adăugată în exces, conținutul de ioni de calciu crește în așa măsură încît sulfatul de calciu format coprecipită cu fluosilicatul de sodiu.

Fosfatul de sodiu este introdus apoi într-un reactor cu dispozitiv de amestecare, iar fluosilicatul de sodiu este filtrat. Acidul fosforic diluat poate fi concentrat într-un evaporator tubular și apoi tratat cu cărbune activ sau sulfură de sodiu, în vederea eliminării impurităților sub formă de precipitat după tratarea acidului fosforic cu hidroxid de sodiu. După eliminarea impurităților prin filtrare fosfatul de sodiu este concentrat pînă la 54% cînd are loc precipitarea fosfatului de magneziu, care se separă prin filtrare. În acest mod se obține un tripolifosfat de sodiu pur de culoare albă, prin pulverizarea soluției într-un concentrator. Din experimentările efectuate rezultă că se poate realiza o reducere a cantităților de cărbune activ necesar purificării prin adaos de carbonat de bariu, întrucît acesta reduce solubilitatea sulfatului de calciu în acid fosforic. În fabricația tripolifosfatului de sodiu un rol deosebit îl deține menținerea strictă a raportului Na_2O/P_2O_5 și respectarea curbei de neutralizare prescrisă.

Această problemă este rezolvată cu ajutorul unui aparat automat de titrare care indică cele două inflexiuni de pe curba de neutralizare a acidului fosforic cu hidroxidul de sodiu, și anume la pH = 4 corespunzător formării fosfatului monosodic și la pH = 8 corespunzător formării fosfatului disodic. Acest titrometru face următoarele operații: ia probele, le dizolvă în apă deionizată, efectuează titrările cu hidroxid de sodiu pînă la pH = 8 și măsoară volumul de reactiv consumat, retitrează soluția cu acid clorhidric înapoi pînă la pH = 4 și măsoară volumul de reactiv consumat, determină gradul de neutralizare prin recalculare pentru un moment dat și transmite rezultatul dispozitivului de reglare al neutralizatorului.

Tot în domeniul progreselor realizate în tehnologia acidului fosforic este de menționat și un nou procedeu de recuperare a fluorului pus la punct de combinatul de Îngrășăminte azotoase de la Piesteritz din R.D.G. Procedeul permite obținerea fluosilicatului de sodiu, a fluorurii de sodiu și a criolitului și este adaptabil la orice instalație de fabricare a îngrășămintelor fosfatice. Bioxidul de silice rezultat ca subprodus este de o

calitate superioară şi poate fi utilizat în multe sectoare industriale. Procedeul menţionat cuprinde patru faze, şi anume: absorbţia, producerea fluosilicatului de sodiu, producerea fluorurii de sodiu şi fabricarea criolitului.
Absorbţia gazelor reziduale rezultate din atacul rocilor fosfatice cu acizi minerali are loc într-un turn cu umplutură în care gazele introduse pe la partea inferioară circulă în contra-curent cu o soluţie diluată de acid fluosilicic. Gazele astfel spălate sînt trecute apoi printr-un separator de ceaţă şi apoi evacuate, cu un conţinut de sub 10 părţi la milion fluor. Soluţia de acid fluosilicic se concentrează pînă la 25%. Turnurile de absorbţie neavînd nici un dispozitiv în mişcare prezintă avantajul unei întreţineri foarte uşoare. Pentru obţinerea fluosilicatului de sodiu, acidul fluosilicic este contactat cu clorura de sodiu cu cristalizarea fluosilicatului de sodiu şi rămînerea acidului clorhidric în soluţie.
Pentru obţinerea fluorurii de sodiu, fluosilicatul de sodiu este tratat cu carbonat de sodiu. Pentru separarea fluorurii de sodiu insolubilă este necesară solubilizarea bioxidului de siliciu rezultat ca subprodus al reacţiei. În acest scop se adaugă masei de reacţie hidroxid de sodiu care transformă silicea în silicat de sodiu solubil, situaţie în care fluorura de sodiu poate fi separată prin centrifugare. Silicatul de sodiu este descompus cu ajutorul bioxidului de carbon în carbonat de sodiu şi bioxid de siliciu care se separă prin filtrare.
Criolitul se prepară din acid fluosilicic. O parte din acesta este tratat cu amoniac cu formare de fluorură de amoniu şi bioxid de siliciu. După separarea silicei soluţia de fluorură de amoniu este tratată cu hidroxid de sodiu pentru formarea fluorurii de sodiu. În paralel prin tratarea acidului fluosilicic cu hidroxidul de aluminiu se formează fluorura de aluminiu. În soluţia de fluorură de aluminiu se introduce fluorură de sodiu cu care aceasta coprecipită. Criolitul astfel obţinut este filtrat, calcinat şi măcinat. Conţinutul în silice al criolitului nu depăşeşte 0,25% bioxid de siliciu.
Consumurile specifice de materii prime pe tona de criolit sînt:

acid fluosilicie 15%	5,10 t
amoniac	0,19 t
hidroxid de sodiu	1,5 t
hidroxid de aluminiu	0,44 t
apă	20 m³

În industria acidului sulfuric sînt de semnalat progrese mai importante atît pe linia valorificării cenuşilor de pirită, cît şi pe linia valorificării bioxidului de sulf din gazele reziduale.
În cadrul lucrărilor axate pe valorificarea cenuşilor de pirită sînt cunoscute procedeele puse la punct în R. F. a Germaniei de Duisburger Kupferhütte şi în Japonia de Kuwa Sevko. La acestea anul trecut s-a adăugat procedeul francez VIP (valorificarea integrală a piritelor) pusă la punct de Compania Europeană de Echipament Industrial, care constă din tratarea cenuşilor de pirită cu acid clorhidric, într-un reactor în pat fluidizat, cu formare de cloruri a metalelor grele şi oxizi de fier.
Tehnologia de fabricaţie diferă în funcţie de compoziţia cenuşilor de pirită şi de sursa de acid clorhidric în sensul că acesta poate fi utilizat sub formă de gaz, sub formă de soluţie sau sub formă de clorură de amoniu sau de clorură ferică. În cazul în care se foloseşte clorura de amoniu aceasta se disociază termic la temperatura de lucru în amoniac şi acid clorhidric, iar în cazul în care se foloseşte clorura ferică aceasta se hidrolizează.
Procedeul VIP utilizează pentru clorurarea cenuşilor de pirite în pat fluidizat trei reactoare aşezate în serie. În primul reactor ce funcţionează la o temperatură variind între 600 şi 800°C, în cenuşa de pirită introdusă are loc descompunerea urmelor de sulfuri ce nu au fost oxidate în cuptoarele de prăjire. Din primul reactor în pat fluidizat, care deţine de fapt un rol de pretratare a cenuşilor, acestea sînt introduse fierbinţi într-un al doilea reactor în pat fluidizat în care sînt contactate cu acidul clorhidric.
De obicei acidul clorhidric se introduce diluat cu un gaz ale cărui proprietăţi sînt oxidante, reducătoare sau neutre în funcţie de necesităţi, respectiv de forma în care se găsesc în cenuşile de pirită metalele grele. Cenuşile evacuate din al doilea reactor sînt introduse într-un al treilea reactor cu pat fluidizat cu un curent de gaz reducător în vederea transformării oxizilor de fier existenţi în cenuşi, în magnetită care este separată apoi cu uşurinţă cu ajutorul unui separator magnetic, obţinîndu-se un concentrat cu pînă la 70% fier. Acest concentrat este granulat şi apoi încălzit într-o atmosferă oxidantă pentru transformarea magnetitei în hematită.
În procesul descris hidroclorurarea cenuşilor are loc de fapt numai în reactorul al doilea, în care toate metalele neferoase se transformă în cloruri volatile. Gazele rezultate de la acest reactor conţinînd cloruri, acid clorhidric nereacţionat şi gazul ce a fost folosit la diluarea acidului clorhidric, sînt introduse într-un absorber din care rezultă cloruri ale metalelor neferoase şi acid clorhidric sub formă de soluţii concentrate.
Recuperarea metalelor din cloruri se face pe căi diferite în funcţie de necesităţi, sub formă de elemente, de oxizi, de carbonaţi sau de alte săruri. Cele mai utilizate variante de valorificare a soluţiilor de cloruri sînt următoarele:
În cazul cenuşilor de pirotină care conţin 1% cupru, sub 0,2% zinc şi sub 0,02% arsen şi, respectiv 5% bioxid de siliciu se utilizează ca agent de clorurare o soluţie de clorură ferică provenită de la concentrarea cuprului. Întrucît în această variantă conţinutul de silice este relativ redus instalaţia nu necesită un separator magnetic pentru separarea oxizilor de fier. Procesul de hidroclorurare ce are loc în cel de-al doilea reactor decurge într-o atmosferă reducătoare care permite trecerea hematitei în magnetită în proporţie de 80%. În această variantă zincul şi arsenul nu sînt valorificate. În primul cuptor cenuşa de pirotină este preîncălzită la 800°C în prezenţa unui exces de aer pentru eliminarea sulfului rezidual. Pulberile rezultate din acest reactor sînt trecute în reactorul de hidroclorurare în timp ce gazele după ce sînt trecute printr-un ciclon pentru separarea pulberilor, şi apoi printr-un schimbător de căldură pentru preîncălzirea aerului folosit în reactor.
În reactorul de hidroclorurare atmosfera reducătoare se realizează prin injectarea de combustibil în condiţii controlate. În paralel se injectează şi soluţia de clorură ferică cu un exces de 20%, exprimat în acid clorhidric, faţă de cantitatea stoichiometric necesară. În aceste condiţii clorura ferică este hidrolizată la oxid de fier, care se evacuează împreună cu cenuşa şi acid clorhidric care atacă compuşii metalelor neferoase existente în cenuşă. Gazele rezultate din acest reactor, după ce sînt trecute printr-un ciclon, sînt introduse într-un absorber în care se recirculă o soluţie acidă de clorură de cupru. Din absorber soluţia de cloruri este trecută printr-un decantor şi apoi trimisă într-un vas de cementare în care şpanul de fier este folosit la precipitarea cuprului. Cimentul de cupru format este filtrat şi uscat, iar soluţia de clorură ferică este reciclată în reactorul de hidroclorurare. Oxidul de fier obţinut pe această cale conţine aproximativ 80% din fier sub formă de magnetită şi sub 0,03% cupru.
Cea de-a doua variantă tehnologică ce este descrisă mai jos se aplică în cazul unor cenuşi cu un conţinut ridicat de arsen sau de silice. În această situaţie se află, de exemplu, cenuşile cu un conţinut de pînă la 15% silice şi de pînă la 0,1% arsen care împiedică utilizarea oxizilor de fier rezultaţi la fabricarea oţelurilor. În această variantă tehnologică ca sursă de acid clorhidric se utilizează clorura de amoniu. Arsenul se izolează din reacţie sub formă de oxid arsenios.
În reactorul de hidroclorurare cenuşa de pirită este tratată cu o soluţie apoasă de clorură de amoniu de 29% în condiţii reducătoare. Oxidul de fier rezultat din reactor se prezintă sub formă de magnetită, care prin separare magnetică poate fi separat de silice. Gazele rezultate de la reactorul de hidroclorurare sînt trecute printr-un ciclon la un absorber în care clorura de amoniu descompusă în reactor se reface în soluţie, iar arsenul este precipitat sub formă de acid arsenios şi separat prin filtrare. Soluţia de clorură de amoniu se recirculă, iar oxidul de arsen se purifică prin extragere cu apă caldă. Oxidul de fier rezultat prin separare conţine peste 69% fier şi sub 0,02% arsen.
Cea de-a treia variantă tehnologică care merge pe valorificarea integrală a metalelor neferoase se aplică la cenuşi de pirită ce conţin circa 0,5% cupru, 2% zinc, 2,5% plumb, 0,1% arsen şi circa 10% bioxid de siliciu. Ca agent de hidroclorurare se utilizează acidul clorhidric în două reactoare montate în serie.
În acest proces cenuşa desulfurată şi preîncălzită în primul reactor la temperatura de 800°C este introdusă în primul reactor de hidroclorurare care funcţionează la 700°C în condiţii de mediu reducător puţin severe şi apoi în al doilea reactor de hidroclorurare care funcţionează la 750°C, în condiţii de mediu reducător mult mai severe. Cenuşile ce părăsesc cel de-al doilea reactor de hidroclorurare sînt spălate cu apă şi supuse unei separări magnetice pentru eliminarea silicei. Gazele ce rezultă de la ambele reactoare de hidroclorurare sînt trecute printr-un

turn de absorbţie în care clorurile metalelor neferoase se dizolvă într-o soluţie de acid clorhidric 20%, reciclată de la secţia de recuperare a arsenului.
Soluţia rezultată este decantată şi apoi încălzită pentru a elimina acidul clorhidric ce este folosit după absorbţie sub forma unei soluţii de 37% la separarea arsenului. Soluţia de cloruri ale metalelor neferoase rezultă prin concentrarea cu unele depuneri de cloruri de zinc şi de cupru, precum şi de clorură de plumb. Prin diluarea ei în condiţii corespunzătoare se dizolvă numai clorurile de zinc şi cupru şi se filtrează clorura de plumb. Plumbul este recuperat din clorură prin cimentare cu zinc metalic. Din soluţia de cloruri rămasă după filtrarea clorurii de plumb cuprul este precipitat sub formă de oxiclorură cu ajutorul carbonatului de calciu, iar soluţia rămasă după separarea acesteia este tratată cu sulfat de zinc pentru eliminarea calciului şi a plumbului încă prezent sub formă de sulfaţi. Recuperarea zincului din soluţie se face sub formă de sulfat prin adaos de acid sulfuric, iar acidul clorhidric rezultat este eliminat prin distilare. Sulfatul de zinc este separat prin cristalizare. Arsenul din cenuşi este antrenat de soluţia de acid clorhidric de 37% şi separat sub formă de sulfură prin precipitarea cu hidrogen sulfurat. Acidul clorhidric se reciclează. Magnetita rezultată conţine 69% fier, 0,03% cupru, sub 0,1% zinc şi plumb şi sub 0,02% arsen.
În cea de-a doua categorie de perfecţionări tehnologice, şi anume aceea axată pe reducerea conţinutului de sulf din gazele reziduale, în ultimii ani au apărut un număr destul de mare de procedee axate fie pe valorificarea bioxidului de sulf din gazele reziduale prin trecerea lor printr-o nouă sobă de contact, fie prin reducerea conţinutului de sulf în combustibilii folosiţi şi valorificarea acestora.
Din ultima categorie face parte şi procedeul CAFB pus la punct de către grupul Esso din S.U.A. în care combustibilul conţinînd sulf este trecut cu ajutorul unui curent de aer peste un pat fluidizat alcătuit din oxid de calciu sub formă de granule cu un diametru de circa 1 mm, cu formare de sulfură de calciu. După eliminarea sulfului, combustibilul sub formă de vapori poate fi ars într-o centrală termică, iar gazele evacuate în atmosferă fără pericol de poluare. Granulele de sulfură de calciu, formate în reactorul cu pat fluidizat, sînt trecute într-un al doilea reactor cu pat fluidizat, în care prin suflare de aer se obţine bioxid de sulf şi oxid de calciu. Bioxidul de sulf rezultat pe această cale poate fi utilizat la fabricarea acidului sulfuric.
Experimentările făcute la nivel de instalaţie-pilot au dus la concluzia că randamentul de absorbţie al sulfului sub formă de sulfură de calciu este de circa 60%, conţinutul în sulf al combustibilului scăzînd astfel de la 2,5% la sub 1%. Dacă se foloseşte un exces de oxid de calciu de 1,8 faţă de necesar, randamentul de absorbţie al sulfului se apropie de 100%. Procedeul nu a fost încă industrializat.

Analiza eficienţei economice a investiţiilor realizate în industria chimică din ţările vest europene şi din S.U.A. a constituit obiectul unor studii efectuate de OCDE din care se desprind următoarele aspecte:
— Industria chimică s-a dezvoltat în perioada analizată (1958—1967) într-un ritm mult mai susţinut decît întreaga industrie şi aproape independent de conjuctura economică generală.
Volumul producţiei exprimat în milioane dolari realizat de către industria chimică din ţările menţionate este indicat în tabela 1.
Volumul investiţiilor în industria chimică din ţările menţionate exprimat în milioane dolari este indicat în tabela 2.
În tabela 3 sînt indicate investiţiile exprimate în procente din volumul producţiei din anul respectiv.
În tabela 4 sînt indicate investiţiile efectuate de grupurile din S.U.A. în industria chimică proprie şi în străinătate atît în milioane dolari, cît şi în procente.
Defalcarea capitalului din S.U.A. investit în alte ţări, exprimat în milioane dolari, este indicat în tabela 5.
— Valorile din paranteze reprezintă în % ponderea capitalului S.U.A. din totalul investiţiilor din industria chimică în ţările Pieţei Comune.
Investiţiile efectuate în industria chimică exprimate în $ pe cap de salariat sînt indicate în tabela 6.
Valorile medii anuale pentru principalii indicatori ai industriei chimice pe perioada 1958—1967 sînt indicate în tabela 7.
În tabela 8 sînt indicate în dolari, în medie sumele investite într-un an pentru obţinerea în anul următor a unei producţii suplimentare de 1 000 dolari.

Din examinarea acestei tabele rezultă că sporul de producţie pe dolari investit diferă de la o ţară la alta, investiţiile cele mai eficiente fiind realizate în S.U.A., urmată de R. F. a Germaniei şi Japonia. Apoi urmează la nivelul anului 1967 Italia, Anglia şi Franţa, eficientele cele mai reduse fiind realizate în acel an în Belgia şi Olanda.
O a doua observaţie de ordin general o constituie faptul că pe măsură ce trece timpul, complexitatea investiţiilor, gradul de automatizare şi scumpirea generală a produselor duce la situaţia că pentru obţinerea unei aceleiaşi producţii valorice investiţia necesară să crească an de an. La această concluzie fac excepţie în perioada analizată Japonia şi Italia unde probabil că spre sfîrşitul perioadei au avut loc extinderi ale unor platforme existente, cu investiţii comune realizate anterior.

Tabela 1

ŢARA	1958	1960	1965	1966	1967
R. F. a Germaniei	4 060	5 400	7 680	8 215	8 685
Franţa	3 050	3 485	5 540	6 115	6 460
Italia	2 070	3 350	4 520	5 375	5 855
Belgia	520	600	880	965	1 030
Olanda	565	730	1 385	1 560	1 780
Anglia	4 010	4 935	6 385	6 725	7 580
S.U.A.	23 180	26 580	37 500	40 810	42 375
Japonia	2 100	3 090	5 505	6 895	8 375

Tabela 2

ŢARA	1958	1960	1965	1966	1967
R. F. a Germaniei	357	525	800	925	800
Franţa	132	296	489	628	577
Italia	208	305	364	384	400
Belgia	42	50	120	191	240
Olanda	70	90	227	349	334
Anglia	401	334	630	723	592
S.U.A.	1 320	1 600	2 590	2 990	2 880
Japonia	192	405	655	513	824

Tabela 3

	1959	1960	1964	1965	1966
R. F. a Germaniei	8,9	9,4	9,3	10,3	10,3
Franţa	6,8	8,2	8,6	9,1	9,4
Italia	10,1	9,8	9,9	8,4	7,3
Belgia	7,9	8,6	12,2	15,1	18,9
Olanda	12,6	13,4	16,6	18,5	19,2
Anglia	8,3	7,9	8,8	9,8	9,5
S.U.A.	5,5	5,5	5,9	6,6	7,0
Japonia	10,8	12,9	12,8	11,4	9,7

Tabela 4

	1958	1960	1965	1966	1967
Milioane $ în S.U.A.	1 320	1 600	2 590	2 990	2 880
În străinătate	261	237	863	1 045	1 285
TOTAL					
din care % în S.U.A.	83,4	87,0	75,0	74,1	69,1
În străinătate	16,6	13,0	25,0	25,9	30,9

Tabela 5

	1958	1960	1965	1966	1967
Canada	96	55	225	221	194
America latină	51	48	151	143	160
Piaţa Comună	22	63	147	271	421
	(2,7)	(4,8)	(8,0)	(12,0)	(18,3)
Alte ţări europene	71	49	174	187	206
Alte ţări	21	63	165	224	305

Tabela 6

	1958	1960	1965	1966	1967
R. F. a Germaniei	930	1 380	1 730	1 980	1 730
Franţa	630	1 370	1 910	2 360	2 170
Italia	1 160	1 720	1 700	1 690	1 690
Belgia	840	1 160	2 090	3 390	4 220
Olanda	1 230	1 810	3 080	4 590	4 360
Anglia	1 090	1 050	1 540	1 750	1 460
S.U.A.	1 660	1 960	2 850	3 120	2 870
Japonia	660	1 510	1 600	1 260	1 980

Tabela 7

	Valoare vînzări		Investiţii		Valoare vînzări pe cap salariat		Investiţii pe cap salariat	
	10^6 $	%	10^6 $	%	$	%	$	%
Belgia	738	+7,9	100	+22,5	5 320	+ 6,3	1 790	+21,0
Franţa	4 523	+ 9,8	384	+19,4	18 310	+ 6,1	1 540	+17,8
R. F. a Germaniei	6 362	+ 8,9	604	+10,7	14 450	+ 6,6	1 370	+ 8,1
Italia	3 929	+12,9	350	+ 8,2	18 830	+ 9,4	1 690	+ 4,9
Olanda	1 055	+13,7	177	+19,5	15 100	+ 9,9	2 500	+16,1
Anglia	5 546	+ 7,4	488	+ 5,8	13 820	+ 6,2	1 230	+ 4,7
S.U.A.	31 940	+ 7,0	1 937	+10,0	36 320	+ 4,3	2 180	+ 7,1
Japonia	4 521	+16,8	509	+21,1	11 860	+12,4	1 330	+15,9

Tabela 8

	1959	1960	1965	1966	1967
R. F. a Germaniei	148	157	155	170	168
Franţa	138	157	192	203	208
Italia	219	226	243	201	173
Belgia	179	183	276	346	426
Olanda	333	317	396	446	457
Anglia	187	176	182	201	200
S.U.A.	90	96	97	112	120
Japonia	213	239	236	200	169

★ ★ ★

Un procedeu nou pentru fabricarea metilizobutilcetonei a fost pus la punct în Olanda, de Societatea Shell. Spre deosebire de metoda clasică care comportă patru faze, în noul procedeu reacţia se realizează într-o singură treaptă, obţinîndu-se astfel un amestec de metilizobutilcetonă, acetonă şi alcool isopropilic nereacţionat. Metilizobutilcetona se separă, iar celelalte produse se recirculă.
Pe baza datelor stabilite în pilot, s-au proiectat mai multe instalaţii care sînt în curs de montaj în Anglia, Olanda şi Franţa.

★

În Spania, la Huelva, a intrat recent în funcţiune cea de a doua fabrică pentru obţinerea ciclohexanului din benzen şi hidrogen, după metoda Houdry. Produsul finit are o concentraţie foarte ridicată — 99,97% — şi punct de topire 6,42°C.
Procedeul prezintă avantaje importante şi anume investiţii şi preţ de cost mici. Pentru o instalaţie de capacitate 360 t/zi, investiţiile ajung la 2000 $/t, inclusiv costul catalizatorului.

★

Un nou insecticid înrudit cu piretrina naturală a început să se producă din luna ianuarie 1971, în instalaţia industrială de la Lyndhurst, N.J. Statele Unite. Denumit SBP-1382, produsul este un amestec de izomeri *cis* şi *trans* 5-benzil-3-furil-DL-crisantemici. Piretrina naturală pe care acesta o înlocuieşte, se extrage din florile de piretrum ce cresc numai în Africa şi constă din esteri ai acidului crisantemic. Preţul de cost al produsului de sinteză este de 48 $ libra faţă de 52,50 $ libra pentru cel natural. Eficacitatea acestuia este de cinci ori mai mare decît a piretrinei naturale.
Consumul optim la hectar s-a stabilit a fi de 1,2—3 kg. Nu s-au constatat cazuri de rezistenţă faţă de noul insecticid.

★

Dezvoltarea în URSS a consumului de îngrăşăminte planificat pentru anul 1975 la 72 mil. t, impune o dezvoltare corespunzătoare şi a extragerii rocilor fosfatice. Astfel, zăcămîntul de la Kara-Tau, prin cele patru mine mai importante, va produce anual 22 mil. t. Rezervele acestui depozit sînt evaluate la 100 mil. t. P_2O_5, ceea ce reprezintă 30% din totalul Uniunii Sovietice.

★

La Gelsenkirchen, Republica Federală a Germaniei, a început construcţia unei mari fabrici de metanol, care va produce anual, 200 000 t, după procedeul Lurgi de presiune joasă. Costul instalaţiei, care urmează să intre în funcţiune în 1973, este de 160 mil. DM. Odată cu aceasta vechea fabrică de 30 000 t/an urmează să fie închisă.

★

Snia Viscosa construieşte la Crotona, Italia, o fabrică pentru obţinerea produselor chimice necesare industriei hîrtiei.
Darea în funcţiune va avea loc în anul 1972 la o capacitate de 50 000 t/an urmînd a se dezvolta în continuare la 120 000 t/an.

★

În cadrul complexului petrochimic de la Moerdijk, Olanda, se montează o instalaţie pentru distilarea fracţionată a aerului, care va produce zilnic 1 500 t oxigen şi 1 100 t azot. Acestea se vor utiliza parţial în secţiile din cadrul combinatului, restul transportîndu-se prin conductă la Antwerp.
Investiţiile sînt apreciate la 60 mil. guilders, şi se realizează cu ajutorul tehnic al firmei franceze L'Air Liquide.
Darea în funcţiune este

prevăzută pentru sfîrşitul anului 1972.

★

În cadrul dezvoltării uzinei de la Pierre Bénite, Franţa, Societatea Kuhlmann a prevăzut ca pînă la sfîrşitul anului, producţia de acroleină să se dubleze ajungînd astfel la 20 000 t/an. Aceasta va servi în principal la obţinerea metioninei, necesară ca hrană suplimentară pentru animale.
De asemenea instalaţia pentru fabricarea politetrafluoroetilenei îşi va mări capacitatea de la 700 t/an la 1200 t/an, producîndu-se astfel în total peste 46 000 t/an fluorocarburi.

★

În Japonia, în cadrul complexului petrochimic de la Senboku, este în construcţie cea de a treia fabrică de fenol ce se realizează în această ţară şi aplică procedeul BP de oxidare a cumenului.
Capacitatea planificată este de 100 000 t/an fenol şi 60 000 t/an acetonă, darea în funcţiune urmînd a avea loc în 1973.
Noua metodă se dezvoltă din ce în ce mai mult, înlocuind procedeul obişnuit de sulfonare.
Astfel, pe plan mondial, se produc anual în 22 fabrici, după procedeul de oxidare a cumenului circa 1,4 mil. t din care 475 000 t în S.U.A., 165 000 t în Anglia, 270 000 t în Japonia, iar restul în Europa, Australia şi India.

★

Diverse scheme pentru obţinerea la scară industrială a proteinelor din rezidii petroliere, au fost studiate de British Petroleum, care prevede ca pînă la sfîrşitul anului 1973 începutul lui 1974 aceste produse să se fabrice în cantitate de peste 100 000 t/an.
Fabrici de această mărime urmează să se construiască atît în Scoţia la Grangemouth unde în momentul de faţă există una de 4 000 t/an care foloseşte ca materie primă parafina, cît şi în Franţa la Lavéra unde de asemenea se produc 16 000 t/an pornind de la petrol.
Nu s-a dat publicităţii care din cele două materii prime vor fi utilizate în instalaţiile ce se vor construi. Necesarul de proteine pentru hrana animalelor în Europa Occidentală, totalizează 7 mil. tone.

★

O instalaţie de 1 000 t/zi metanol construită de CHEMICO, a fost dată în funcţiune în S.U.A. la Texas City. Aceasta este prima fabrică din America ce aplică procedeul ICI de sinteză la presiune joasă şi una din cele mai mari din lume.
Fabrica automatizată în întregime, a fost realizată în 20 de luni. Capacitatea de producţie a fost atinsă în şapte zile de la introducerea în instalaţia de reformare a materiei prime.
Concomitent cu metanolul mai rezultă zilnic 240 t oxid de carbon purificat, această secţie începînd să producă în 12 zile de la introducerea materiilor prime.
Metanolul, produs finit, este utilizat în majoritate la fabricarea acidului acetic şi formaldehidei, precum şi a dimetiltereftalatului şi a altor produse chimice.

★

În Franţa, la Mazingarbe, este în curs de a intra în funcţiune fabrica de îngrăşăminte complexe cu o capacitate de 250 000 t/an. Construită de Societatea Heurtey, aceasta va produce ca sortiment de bază îngrăşămîntul 17—17—17, după procedeul pus la punct de Tennessee Valley Authority. Cu această nouă instalaţie, capacitatea de producţie creşte la 375 000 t/an.

★

O fabrică pentru obţinerea a 240 t/zi sulfat de amoniu utilizînd ca materie primă gipsul, a intrat în funcţiune în California la Fresco.
Instalaţia a fost proiectată şi realizată de Power — Gas Corp, pe baza experienţei cîştigate în urma construirii în India la Alwaya—Statul Kerala a unei fabrici de 420 t/zi sulfat de amoniu care însă foloseşte ca materie primă fosfogipsul. Amplasarea a fost dictată de natura alcalină a solului din California, care a determinat în anul 1969—1970 un consum de sulfat de amoniu ce a reprezentat 40% din totalul Statelor Unite.

★

În Japonia, Societatea Kyowa Hakko Hogyo, a pus la punct un procedeu nou pentru obţinerea acidului citric folosind ca materie primă normal parafina.
O instalaţie de 10 000 t/an este în construcţie, asigurîndu-se astfel consumul intern.
Pînă în prezent, producţia de acid citric folosit în principal în industria alimentară, se fabrică după un procedeu de fermentaţie utilizînd ca materie primă melasa.

★

Noi zăcăminte de nichel au fost descoperite în Canada la Sudbury, districtul Ontario. Mina, ce urmează să fie dată în funcţiune în 1975, va produce zilnic 2 500 t minereu.

• DOCUMENTARE • DOCUMENTARE •

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Diagramele de solubilitate în sistemul ternar $KNO_3-Ca(NO_3)_2-H_2O$. Sistemul ternar $KNO_3-Ca(NO_3)_2-H_2O$ face parte din sistemul cuaternar reciproc K^+, Ca^{2+}/NO_3^-, $Cl^- - H_2O$, al cărui studiu prezintă un interes practic actual pentru stabilirea tehnologiei optime de obținere a azotatului de potasiu tehnic din soluțiile mumă care conțin cantități importante de KCl, $Ca(NO_3)_2$ și KNO_3. Studiul sistemului s-a efectuat prin metodele vizuală și politermică, în intervalul temperaturilor cuprinse între −40 și +80°C și prin metoda izotermică pentru temperaturile de 25, 35, 45 și 60°C; s-au trasat diagramele de solubilitate pentru aceste temperaturi.
Soluția corespunzătoare punctului eutectic are punctul de congelare la −33,5°C și compoziția: 47% H_2O, 8% KNO_3 și 45% $Ca(NO_3)_2$.

Opredelenkova, L. V., Vereşceaghina, V. I. și Derkaceva, V. N., Ucr. Him., J., **37**, nr. 2, febr. 1971, p. 131–136.

Determinarea prin cromatografie de gaze de adsorbție a factorilor de separare a amestecurilor binare de hidrocarburi C_1-C_4 și azot pe zeolit NaCaA. Se determină factorii de separare a amestecurilor ideale de *n*-parafine, *n*-olefine ($C_1 - C_4$) și azot prin cromatografie de gaze de adsorbție pe zeolit de NaCaA.
Datele obținute concordă cu cele rezultînd din folosirea altor metode din literatură. Se lucrează în intervalul 105–275°C. Se discută dependența factorilor de separare de temperatură, lungimea catenei și prezența electronilor π.
Pe baza datelor experimentale se propune o metodă de extrapolare pentru determinarea factorilor de separare.
Relația $\alpha - T$ are un caracter exponențial; din ea se deduce o metodă incrementială pentru estimarea căldurilor de adsorbție.

Bulow, M., Grossmann, A. și Schirmer, W., Chem. Tech. (Berlin), **23**, nr. 1, ian. 1971, p. 33–34.

Cercetarea echilibrului între fazele lichide în sistemele acid fosforic-apă-cetone superioare. S-a studiat echilibrul între fazele lichide ale sistemelor: acid fosforic – apă-metilhexilcetonă și acid fosforic – apă-diizobutilcetonă. Cu ajutorul titrării izotermice s-au ridicat pentru ambele sisteme curbele binodale, temperatura 25 ± 0,1°C, iar prin determinarea conținutului acidului fosforic în fazele corespunzătoare s-au construit conodele. Sînd date rezultatele experimentale privind echilibrul fazelor lichidului în cele două sisteme precum și compozițiile fazelor corespunzătoare.
În cazul sistemului cu metilhexilcetonă s-a făcut o corelare a conodei după metoda Hand.
Compararea celor două sisteme cu sistemul acid fosforic-apă-metiletilcetonă arată că are o mare importanță structura dizolvantului.
Metilhexilcetona este un dizolvant de perspectivă pentru acidul fosforic.

Krupatkin, I. L. și Serbakova, T. A., J. Prikl. Him., **44**, nr. **1**, ian. 1971, p. 120–123.

Echilibrul lichid – vapori, XLVI. Sistemul ciclohexan—1-butanol la 50 și 70°C. Lucrarea face parte dintr-un studiu larg care se referă la datele de echilibru ale unor sisteme binare ciclohexan–*n*-alcool; ea se ocupă de măsurătorile de echilibru izotermale la sistemul ciclohexan-l-butanol la 50 și 70°C. Rezultatele obținute, împreună cu cele cunoscute anterior, au permis verificarea ecuației de corelare care exprimă simultan dependența temperaturii și a concentrației de excesul funcțiilor termodinamice.

Voňka, P., Svoboda, V., Straubl, K. și Holub, R., Colection Czechoslov. Chem. Commun., **36**, nr. 1, febr. 1971, p. 18–34.

Analiza fizico-chimică a sistemelor binare lichide, formate din amine. IV. Sistemele trietilamină-amine. Prin diferite metode și prin spectroscopie IR s-au studiat sisteme binare lichide formate dintr-o amină puternic bazică, $(C_2H_5)_3N$, cu anilină, N-etilanilină, N-dietilanilină, chinolină, piperidină și piridină, la temperaturi de 25, 50 și 75°C.
Pentru sistemele trietilamină – anilină, trietilamină – N-etilanilină, pentru diferite fracții molare ale trietilaminei, sînt date valorile variației proprietăților izoterme ($-\Delta Q$, $\Delta\eta$, $\Delta\varepsilon$) (V). În aceste două sisteme s-a stabilit formarea unor produși de adiție cu compoziție echimoleculară; în celelalte sisteme interacțiunea tip acid–bază lipsește. Gradul interacțiunii tip acid–bază scade de la sistemul cu anilină la cele cu dietilanilină, după cum arată compararea elementelor experimentale ale diagramelor chimice ale sistemelor studiate. S-a observat o acțiune diferențiată a aminelor avînd o permeabilitate dielectrică scăzută, asupra tăriei aminelor dizolvate în ele.

Tialkov, I. I. și Civiruk, O. V., J. Obș. Him., **41**, nr. 1, ian. 1971, p. 21–24.

Tensiuni superficiale ale unor sisteme binare lichide. I. Amestecuri de neelectroliți. Sînt descrise măsurătorile de tensiune superficială la zece sisteme binare lichide rezultate prin amestecarea ciclopentanului cu tetraclorură de carbon, tetracloretilenă, benzen și toluen; ciclohexan cu tetracloretilenă, benzen, toluen, *cis*-decalină și *trans*-decalină; benzen cu *o*-xilen. Măsurătorile au fost efectuate al 25°C cu excepția sistemului ciclohexan-benzen, la care au fost efectuate la 20 și 30°C. Au fost dezvoltate interpretări teoretice pentru a exprima tensiunea superficială a amestecurilor binare în termeni de proprietăți ale componenților puri și ale întregului amestec. Pentru a corela rezultatele tensiunii superficiale cu alte proprietăți ale componenților lichizi puri și ale amestecurilor lor binare s-a folosit principiul stărilor corespondente.
Lucrarea are 30 de referințe bibliografice.

Lam, V. T. și Benson, G. C., Can., J. Chem., **48**, nr. 24, dec. 1970, p. 3 773–3 781.

Calcularea curbelor de tensiuni de vapori din structura moleculară. Se propune o ecuație mai generală decît ecuația Kinney, permițînd calculul tensiunii de vapori pe baze incrementale. Ecuația este verificată pe hidrocarburi cunoscute pentru determinarea unor constante și apoi extinsă la alte substanțe. Se dă o tabelă comparativă pentru valorile calculate și măsurate la o serie de hidrocarburi saturate și nesaturate, liniare și ramificate $C_9 - C_{18}$, halogenuri, silani.
Metoda poate fi folosită pentru calculul temperaturilor de fierbere, respectiv a tensiunilor de vapori ale substanțelor nepolare în intervalul 0–400°C.
Incrementul compușilor nepolari este independent de presiune.

Kollar G. și Nagy, E., Chem. Tech. (Berlin), **23**, nr. 1, ian. 1971, p. 35–36.

Studiul grupelor structurale de pe suprafața negrului de platină prin spectroscopie IR. Studierea structurii suprafeței negrului de platină s-a efectuat prin utilizarea unui spectrofotometru IKS – 14.
Spectrele de adsorbție ale negrului de platină proaspăt preparat au fost obținute utilizînd două metode diferite de desorbție a apei. Pe baza datelor prezentate se consideră că pe suprafața negrului de platină proaspăt preparat se găsesc grupe structurale Pt-OH la care sînt adsorbite cantități mari de molecule de apă. După desorbția apei, indiferent de metoda folosită, pe suprafața negrului de platină se găsesc grupe Pt=O și Pt–OH.
Oxidarea în atmosferă de oxigen are ca urmare micșorarea numărului de grupări Pt–OH și creșterea celor de Pt=O; la reducere are loc un proces invers.
Sînt date spectrele IR pentru PtO_2 inițial și pentru PtO_2 redus în curent de hidrogen la temperatura ambiantă și la 100°C,

150°C şi 250°C, precum şi reprezentarea schematică a legăturilor dintre particulele de negru de platină.

Markova, Z. A., Bagoţkii, V. S. şi Bah N. A., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 1, ian. 1971, p. 52–57.

Studiul spectrelor de masă a izomerilor alchiltoluenilor. Se descriu spectrele de masă — obţinute cu spectrometrul MS–2 H — pentru 1-metil-2-propilbenzen, 1-metil-3-propilbenzen, 1-metil-4-propilbenzen, 1-metil-2-izopropilbenzen şi 1-metil-3-izopropilbenzen. Se stabilesc corelaţii între spectrele obţinute şi structura alchiltoluenilor studiaţi, determinîndu-se probabilitatea formării anumitor fragmente ionice.
Pe baza datelor experimentale se propune o schemă de identificare cu ajutorul spectrelor de masă a unor alchilbenzeni (*n*-butil-, izobutil-, *terţ*-butil-, metil-propil- şi metil-izopropil-, dietil-, tetrametil- şi dimetilbenzeni).

Poliakova, A. A., Lukaşenko, I. M., Popanova, R. V., Rang, S. A. şi Eisen, O. I., J. Org. Him., 7, nr. 1, ian. 1971, p. 98–103.

Spectroscopia RMN-H′, a penicilinelor şi derivaţilor acestora. 2. Influenţa concentraţiei asupra parametrilor spectrelor ai esterilor metalici ai benzil- şi fenoximetilpenicilinelor. Se indică spectrele RMN-H′ ale unor peniciline şi derivaţi, folosind spectrometrul IEOL-CO tip IMNC 60 şi IMN-4 H 100 la 60 şi, respectiv 100 MHz, temperatura menţinîndu-se în limitele $35 \pm 5°C$.
Poziţia semnalelor în spectrele RMN-H′ ale esterilor metilici ai benzil-şi fenoximetilpenicilinelor se modifică diferit funcţie de concentraţie şi soluţie de $COCl_3$.
Esterul metilic al benzilpenicilinei, spre deosebire de esterul metilic al fenoximetilpenicilinei, formează compuşi asociaţi în $CDCl_3$.
Tendinţa scăzută de a forma compuşi autoasociaţi ai esterului metilic a fenoximetilpenicilinei se pare că este atribuită împiedicării sterice, datorate conformaţiei catenei laterale.
Deplasarea paramagnetică a semnalului NH al esterului metilic al fenoximetilpenicilinei în comparaţie cu benzilpenicilina este atribuit influenţei magnetice anizotrope a grupei fenoxi.

Pek, G. I., Bîstrov, V. F. şi Blinova, I. N., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 1, ian. 1971, p. 49–52.

Cinetica schimbului ionic. VII. Măsurători în regiunea difuziunii prin film. În soluţii avînd normalităţi de 10^{-2} sau mai mici, difuziunea ionilor printr-un film lichid de grosime S, care înconjoară particulele schimbătoare de ioni, este procesul cel mai lent şi, din punct de vedere cinetic, cel mai decisiv. Teoriile care fac o interpretare cantitativă a cineticii difuziunii prin film pornesc în parte de la ecuaţia lui Nernst-Plank, în parte din relaţia între curgerea prin difuziune şi forţe termodinamice care includ coeficienţi de transport. În lucrare au fost calculate, pe bază de măsurători oscilometrice ale semiduratelor de schimb, datele de difuziune pentru o serie de cationi şi baze organice pe Dowex 50 W 16 faţă de ionul H^+, cum şi datele de difuziune pentru o serie de anioni anorganici şi organici pe Dowex 1×8 faţă de ionul OH^-. Concentraţiile soluţiilor studiate au fost 5.10^{-3} val/l. Datele cinetice au fost interpretate cu ajutorul ecuaţiei Nernst — Plank sau al coeficienţilor de transport în sistem ternar.
Sînt discutate influenţa concentraţiei soluţiilor, a sarcinii, mobilităţii, hidratării şi selectivităţii ionilor asupra cineticii schimbului ionic.

Talašek, V. şi Eliašek, J., Collection Czehoslov. Chem Commun., **36**, nr. 1, ian. 1971, p. 77–83.

Cinetica oxiclorurării catalitice a etilenei pînă la 1,2-dicloretan în fază gazoasă. S-au cercetat, la scară de laborator: influenţa temperaturii, a vitezei volumare a gazelor şi a valorilor raportului molar $HCl:C_2H_4$ asupra vitezei şi selectivităţii reacţiei de oxiclorurare a etilenei pînă la 1,2-dicloretan, în prezenţa catalizatorului de cupru-potasiu-ceriu depus pe gel de silice. S-a stabilit că viteza şi selectivitatea reacţiei ating valoarea maximă la temperaturi de 250–270°C, cînd gradul de transformare atinge valori de 90,5% pentru HCl şi 49,2% pentru etilenă. S-au trasat diagramele care indică selectivitatea reacţiei la temperatură de 260°C în funcţie de timpul de contact.

Czarny, Z., Malinowska, B. şi Zych, H., Przem. Chem., **50**, nr. 1, ian. 1971, p. 30–33.

Catalizatori organometalici complecşi cu trei componenţi. În scopul măririi acţiunii stereospecifice a catalizatorilor tip Ziegler-Natta, a măririi randamentului în structuri ducînd la proprietăţi fizico-mecanice superioare, s-au propus o serie de sisteme catalitice cu trei componenţi. În lucrare sînt discutate sistemele care conţin la cel de al treilea component un compus organic. Aceste sisteme destinate polimerizării α-olefinelor conţin drept component organic substanţe donoare de electroni: esteri, amine, fosfine, compuşi conţinînd O-, N-, S-, P-, hidrocarburi aromatice, alifatice nesaturate etc. Sînt prezentate în continuare date privind sistemele catalitice utilizate la polimerizarea hidrocarburilor dienice, la polimerizarea şi copolimerizarea altor monomeri (stiren, acetilenă, etilenă, clorură de vinil etc.) arătîndu-se mecanismul de acţiune şi specificitatea lor. Se descriu în mod special unele sisteme catalitice pe bază de eteri ai compuşilor aluminoorganici. Articolul are 236 referinţe bibliografice.

Mardîkin, V. P., Antipova, A. M. şi Gaponik, P. N., Usp. Him., **40**, nr. 1, ian. 1971, p. 24–42.

INGINERIE CHIMICĂ

Încercarea comparativă a unei reacţii model în diferite reactoare de laborator. Reacţia de hidrogenare a benzenului pe catalizator de paladiu Leuna 7748 S la 300°C este studiată în reactoare integrale şi diferenţiale de laborator. În ambele cazuri se obţin date cinetice concordante.
Condiţiile experimentale fundamentale sînt: verificarea modului diferenţial de lucru la reactorul cu circulaţie şi admiterea unui gradient axial de temperatură redus în cazul reactorului integral. Se discută influenţa altori factori, cum ar fi transferul de căldură şi difuziune axială, cu rol mic în cazul reactorului integral.

Roethe, A., Roethe, K. P. şi Gelbin, D., Chem. Tech. (Berlin), **23**, nr. 1, ian. 1971, p. 13–16.

Coloană de extracţie cu talere de mare eficienţă cu mişcare alternativă. Articolul descrie o coloană extractoare cu talere de mare eficienţă care poate fi utilizată şi la capacităţi mai mari. Rezultatele folosirii acestei coloane au fost verificate într-o instalaţie-pilot şi pe scară industrială la fabricarea caprolactamei.
Principiul de funcţionare se bazează pe agitarea fluidelor supuse extracţiei în coloană cu ajutorul mişcării alternative a talerelor în lungul axei longitudinale a acesteia, cu ajutorul unui excentric acţionat de un motor. Mărimea particulelor dispersiei care se formează în acest mod este funcţie de frecvenţa mişcării alternative şi dimensiunile găurilor în talere. Acest sistem asigură o dispersie uniformă pe toată secţiunea coloanei şi reduce la minimum amestecarea longitudinală, care de obicei apare la celelalte sisteme. Experienţele efectuate cu ajutorul unei coloane industriale cu un diametru de 0,5 m într-o instalaţie de caprolactamă cu o capacitate de 18 000 t/an au permis să se definească limitele de exploatare pentru diferite raporturi între debitele fazei apoase şi al celei organice. Cu acest prilej s-a stabilit că trecerea la scară mai mare nu ridică probleme deosebite, fapt care ajută mult proiectarea unor coloane de diametre mai mari. Costul coloanei pare a fi redus, iar întreţinerea ei este, de asemenea, redusă. Datorită faptului că frecvenţa şi amplitudinea mişcării talerelor poate fi variată într-un domeniu foare, larg, extractorul poate fi folosit la o gamă largă de produse.

Prochazka, J., Landau, J. ş.a., Brit. Chem. Eng., **16**, nr. 1, ian. 1971, p. 42–44.

Utilajele pentru producerea vidului utilizate în industria chimică. Vidul este utilizat pe scară mare în industria chimică în realizarea separării, în special la acele tehnologii ale căror produse se degradează chimic sau termic la punctele de fierbere corespunzătoare presiunii atmosferice. Un alt motiv pentru utilizarea vidului în procesele de separare este de ordin economic, vidul permiţînd ca cu un consum mai redus de căldură să se obţină un transfer de masă şi un raport de difuziune mai bun.
Autorul descrie folosirea diferitelor tipuri de pompe de vid cu sublinierea principalelor caracteristici ale acestora, în principal pentru ejectoare, pompe cu unul sau două inele de lichid, pompe reciproce, pompe rotative, condensatoare de vid, pompe de vapori şi de difuziune.

Se discută criteriile în alegerea fiecărui tip de utilaj pe baza elementelor de eficiență economică pentru fiecare aranjament dîndu-se costurile utilajului, necesarul de energie, apă și abur.

Kusay, P. R., Brit. Chem. Eng., **16**, nr. 1, ian. 1971, p. 29–35.

CHIMIE ANORGANICĂ

Proprietățile fizico-chimice ale sulfaților bazici de aluminiu. Studiul sulfaților bazici de aluminiu prezintă interes în vederea aplicării tehnologiilor de leșiere cu acid sulfuric ale minereurilor de aluminiu. S-au cercetat caracteristicile fizico-chimice ale următorilor sulfați bazici sintetici: alunit hidrogenat, $H_2[Al_6(SO_4)_4(OH)_{12}]$; alunit de sodiu, de potasiu și de amoniu, în care hidrogenul este substituit cu cationii corespunzători; sulfat bazic de aluminiu și sodiu, $Na_2\ [Al_6(SO_4)_5\ (OH)_{10}]\ 4H_2O$; sulfat bazic de aluminiu și potasiu și sulfat bazic de aluminiu și amoniu, avînd în formula de mai sus sodiul substituit prin potasiu și, corespunzător, prin amoniu. Se descrie chimismul reacțiilor dintre sărurile cercetate și H_2SO_4, HCl și HNO_3 la diferite temperaturi și concentrații și se prezintă caracteristicile cristalooptice și roentgenografice ale acestora.

Zapolski, A. K., Safin, V. S., Zaharova, N. N. și Volkovskaia, A. I., Ucr. Him. J., **37**, nr. 2, febr. 1971, p. 153–160.

Proprietățile fizico-chimice și structura chelaților metalici ai Co(II) cu azoderivați. Se studiază prin spectroscopie IR o serie de chelați de Co (II) cu orto-oxiazoderivați, stabilindu-se caracterul chelatic al compușilor studiați. S-au determinat momentele magnetice efective și se arată că toți complecșii de Co(II) studiați au spini ridicați. De asemenea, au fost studiate dipolmomentele în benzen ale chelaților, de Co(II) și s-a stabilit legea de modificare a dipolmomentelor funcție de influența electronică și sterică a substituienților din liganzi. Este exprimată părerea despre existența la soluțiile de chelați de Co(II) studiați a unui echilibru de configurație tetraedru — pătrat.

Kogan, V. A., Serbak, S. N. și Osipov, O. A., J. Obș. Him., **41**, nr. 1, ian. 1971, p. 165–169.

Extracția vanadiului pentavalent din soluții sulfurice cu ajutorul alcoolilor alifatici. S-a studiat extracția vanadiului pentavalent din soluții sulfurice cu ajutorul unor alcooli alifatici (alcool *n*-butilic, *n*-amilic, *n*-octilic). S-au determinat: influența concentrației vanadiului pentavalent în soluție asupra desfășurării extracției; gradul de polimerizare a vanadiului în soluții sulfurice; indicii de solvatare ai complecșilor de vanadiu formați; spectrele optice ale soluțiilor cu vanadiu și ale complecșilor vanadiului. Studiul aprofundat al mecanismului de extracție a vanadiului expus în articol poate fi utilizat pentru rezolvarea unor probleme practice de extracție a vanadiului din soluții.

Kopaci, S. și Paidovski, L., J. Neorg. Him., **16**, nr. 2, febr. 1971, p. 451–446.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Încercări pentru dezvoltare de hidrogen la electroliză industrială de cloruri alcaline după procedeul cu mercur. Au fost efectuate încercări cu aparaturi la care s-au respectat următorii parametri ai celulelor industriale: densitate de curent anodică și cea catodică, distanța anod-catod, concentrație în sodă, viteza de curgere a mercurului, concentrația amalgamului, scurgerea liberă a amalgamului și temperatura de funcționare. Au fost măsurate concentrațiile limită pentru degajare de hidrogen în dependența de densitate de curent catodică în prezența de ioni de magneziu, vanadiu, molibden, wolfram, cupru și fier, la densități de curent de 6 000–10 000 A/m².
La interpretarea proceselor de pe suprafața mercurului se pot considera două cazuri limită: fie formarea unor straturi acoperitoare sau conducătoare, care împiedică transportul la suprafața mercurului a ionilor de sodiu, fie formarea unor straturi bune conducătoare, care permit descompunerea amalgamului de sodiu format. Primul caz s-ar datora ionilor de fier și magneziu, cel de al doilea, ionilor de wolfram și molibden.

Antweiler, H. J. și Schaefer, Y. P., Chem. Ing. Tech., **43**, nr. 4, febr. 1971, p. 180–182.

Planificarea modernă și evoluția în construcția de instalații pentru electroliza de cloruri alcaline. Necesarul crescînd de clor a condus în ultimii ani la instalații cu capacități din ce în ce mai mari, ceea ce au ridicat diverse probleme legate de cheltuieli de materiale și montare.
În lucrare se descrie evoluția și efectuarea unor celule cu mercur moderne, luîndu-se ca exemplu celule Uhde care funcționează în RFG. Sînt discutate îmbunătățirile aduse în anii 1966 și 1970 față de celula construită în 1960: măsurile luate pentru creșterea performanței celulei, reducerea cantităților specifice de cupru și de mercur necesare, micșorarea consumului specific de curent ș.a. În continuare se prezintă stadiul actual al tehnicii la construcția celulelor cu diafragmă, insistîndu-se în special asupra anozilor activați din titan, stabili din punct de vedere al dimensiunilor. Se menționează posibilitatea experimentată în practică, pentru îmbunătățirea calității de hidroxid alcalin prin combinarea unor instalații de celule cu diafragmă cu o instalație de celule cu mercur.
În final sînd discutate adecvarea diferitelor materiale pentru instalații de electroliză și instalații accesorii.

Strewe, W., Chem. Ing. Tech., **43**, nr. 4, febr. 1971, p. 152–156.

Valorificarea acidului clorhidric obținut ca subprodus. Producția și consumul crescînd de clor ridică problema recuperării acidului clorhidric, rezultat ca subprodus, în special la clorurări prin substituție ale unor compuși organici. Ca atare, în ultimii ani s-au pus la punct procedee pentru recuperarea acidului clorhidric și valorificarea lui în procese de clorurare în tehnică. Dintre procedeele de transformare a acidului clorhidric în clor sînt descrise și discutate patru aplicate industrial, și anume: oxiclorurarea, procedeul Shell, procedeul Kellog și procedeul de electroliză Hoechst-Uhde.

Kerger, K., Chem. Ing. Tech., **43**, nr. 4, febr. 1971, p. 167–169.

Influența acidului fosforic asupra procesului de transformare termică a fosfatului monosodic NaH_2PO_4. S-a studiat cinetica transformării termice a NaH_2PO_4 în prezența unor mici adaosuri (0,25–5,00% molare) de H_3PO_4 la temperaturi de 155–195°C. Acidul fosforic exercită o acțiune catalitică asupra procesului de transformare a ortofosfatului în pirofosfat și scade energia de activare a reacției. Se prezintă diagramele transformării termice cercetate și se expune o ipoteză asupra mecanismului de reacție, în care acidul fosforic participă cu rolul de donor de protoni, mărind concentrația acestora și a atomilor mobili de hidrogen în rețeaua cristalină a NaH_2PO_4, fenomene care duc la scăderea temperaturii punctului de transformare termică.

Dombrovski, N. M. și Dombrovskaia, R. N., J. Neorg. Him., **16**, nr. 2, febr. 1971, p. 309–314.

LACURI ȘI VOPSELE

Cercetări asupra aderenței filmelor de lacuri pe substraturi metalice și nemetalice. A fost studiată aderența peliculelor de lacuri pe diferite materiale folosindu-se în acest scop, metoda smulgerii, a cărei descriere este prezentată. S-a constatat că lacuri de tipul poliester, nitroceluloză, clorcauciuc depuse pe sub straturi metalice (cupru, alamă, alumină) manifestă o aderență care scade cu creșterea temperaturii, spre deosebire cînd aceleași lacuri sînt depuse pe suprafețe de materiale plastice (polimetacrilat de metil, policlorură de vinil, rășini fenolice), unde dependența de temperatură este minoră. Se consideră că în cazul substraturilor metalice predomină fenomenele de difuziune, în timp ce la substraturi nemetalice adeziunea ar fi influențată de interacțiuni dipolice și de fenomene de difuziune. În continuare au fost studiați ca factori care influențează adeziunea: gonflarea cu apă, viteza de defor-

mare, rugozitatea suprafeței. Datorită unor studii cu microscopul electronic asupra interfețelor s-au obținut indicații asupra măsurii și cauzelor fenomenelor de rupere a coroziunii restante, ruperea adeziunii fiind preponderentă.

Zorll, U. și Klinke, E., Farbe Lack, 77, nr. 2, febr. 1971, p. 125–135.

Cu referire la explicarea procesului de fabricare a rășinilor alchidice. După o scurtă prezentare a proceselor de fabricare a rășinilor sintetice pentru lacuri, precum și a considerațiilor cu privire la formarea gelurilor de rășini sintetice sînt descrise cercetările efectuate de autor asupra unor rășini alchidice modificate cu ulei de soia, acizi grași din ulei de tal, acizi grași din ulei de floarea soarelui sau ulei de ricin deshidratat, care conține drept poliol, glicerină sau pentaeritrită. Determinările curbelor de repartiție integrale și diferențiale au fost efectuate pe bază de titrări turbidimetrice în sistemul dioxan – apă, la 25°C.
S-a dovedit că există o trecere continuă de la molecule foarte mici, încă reactive, la molecule cu dimensiuni maxime pentru condițiile date. Cu creșterea duratei de fabricare scade numărul de molecule cu mase moleculare mici și crește numărul de molecule cu mase moleculare mari. La valori ale parametrilor tehnici se poate constata un număr proporțional caracteristic care indică raportul între molecule mai mari și cele mai mici și care crește pe măsură ce fabricația înaintează.

Iványi, J., Farbe Lack, 77, nr. 2, febr. 1971, p. 136–145.

Influența concentrației fazei disperse asupra coagulării suspensiilor instabile de bioxid de titan. S-a studiat prin metoda turbidimetrică sedimentarea suspensiilor de bioxid de titan, avînd o concentrație de 10^{-5} – 10^{-4} cm^3/cm^3 în soluții 0,5 *n* de H_2SO_4 · S-a stabilit că în cazul creșterii concentrației de TiO_2, densitatea optică a soluțiilor se mărește repede, fenomen care se poate explica prin intensificarea proceselor de coagulare. S-a stabilit o relație matematică care exprimă așa-numitul „efect de coagulare turbidimetric" în funcție de concentrația fazei disperse. S-a constatat că în soluțiile care conțin suspensii polidisperse de bioxid de titan, efectul de coagulare turbidimetric este condiționat de ciocnirile dintre particule, respectiv de fenomenul de coagulare ortocinetică. Datele obținute pot fi utilizate pentru controlul procesului industrial de obținere a TiO_2 pigment din soluții sulfurice.

Bobîrenko, I. A., Ucr. Him. J., 27, nr. 2, febr. 1971, p. 119–123.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Tehnologia de obținere a pulberii de cupru din soluții sulfurice în autoclave. Se prezintă rezultatele obținute în urma prelucrării diferitelor sortimente de pulbere de cupru, puternic impurificate cu fier (5–14% Fe) și se indică influența pe care o exercită parametrii de lucru asupra cineticii procesului de lesiere și de reprecipitare. Se propune schema unui flux tehnologic, bazat pe dizolvarea cementului de cupru brut în diferite tipuri de soluții (cu cantitatea substoechiometrică de H_2SO_4; cu soluții de H_2SO_4 în aparate cu agitare cu aer; în autoclave, sub o presiune de 1,5–2,0 at), urmată de precipitare cu hidrogen în diferite condiții. Cementul de cupru obținut conține > 99,5% Cu.

Naboicenko, S. S., Țvetn. Metallî, **44**, nr. 1, ian. 1971, p. 26–30.

Utilizarea diafragmelor schimbătoare de ioni în electroliza nichelului. Se prezintă rezultatele cercetărilor de laborator privind utilizarea diafragmelor schimbătoare de ioni în electroliza nichelului cu anozi insolubili. S-au utilizat diafragme anionice „Zerolit A 20". Anozii erau din plumb, catozii – din folii de nichel. Electrolitul anodic era format inițial dintr-o soluție de 10 g/l H_2SO_4, iar electrolitul catodic – dintr-o soluție de sulfat de nichel, care conținea 10 g/l Ni și 2 g/l H_2SO_4. S-a lucrat la o temperatură de 50–55°C, la densitate de curent catodică (optimă) de 550 A/m^2. S-a stabilit că utilizarea diafragmelor schimbătoare de ioni reduce considerabil impurificarea nichelului catodic cu plumb, fără a provoca creșterea consumului specific de energie electrică.

Krynicki, Y. și Kurpas, M., Rudy Metale Niezelazne, **16**, nr. 1, ian. 1971, p. 21–23.

Vitezele de dizolvare a unor sorturi de alumină industrială în băile de electroliză pe bază de criolită. În urma efectuării unor determinări privitor la cinetica procesului de dizolvare a diferitelor sorturi de alumină tehnică în electrolitul din celulele de electroliză, s-a stabilit că viteza de dizolvare a aluminei este limitată de viteza proceselor superficiale care au loc la suprafața particulelor de lumină.
Cantitatea de α-alumină prezentă în material nu influențează viteza procesului de dizolvare. În cazul unor sorturi, dar fără a se putea generaliza rezultatele, viteza de dizolvare este influențată de compoziția granulometrică a aluminei.
În general, procesul de dizolvare în electrolit este influențat de caracteristicile hidroxidului de aluminiu inițial.

Drobot, N. M. și Olghina, T. I., Țvetn. Metallî, **44**, nr. 1, ian. 1971, p. 38–40.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Determinarea coeficienților de repartiție a impurităților de cadmiu în zinc și de cupru în cadmiu. S-a cercetat purificarea avansată prin topire zonară a unor probe de zinc impurificate cu cadmiu (conținutul inițial de cadmiu de 5.10^{-4}% greutate) și de cadmiu impurificat cu cupru (conținut inițial de cupru de 2.10^{-4}%). În vederea stabilirii celor mai eficiente condiții de purificare s-au stabilit coeficienții de repartiție a impurităților prezente în metale prin metoda punctului de tranziție. Se indică metoda matematică utilizată pentru calculul coeficienților de repartiție a impurităților și pentru determinarea dimensiunilor stratului de difuziune în decursul procesului de zonare.

Vaniukov, A. V., Selin, A. A., Tolpîgo, V. K., Mihailov, V. A. și Tihonov, S. S., Țvetn. Metallî, **44**, nr. 1, ian. 1971, p. 32–33.

CHIMIE ORGANICĂ

Cercetări privitor la obținerea catalitică a dimetilsulfurii din hidrogen sulfurat și metanol, la scară de laborator. Se prezintă rezultatele cercetărilor de laborator privitor la obținerea dimetil sulfurii din hidrogen sulfurat și metanol. Folosind drept catalizator γ-Al_2O_3, la temperatură de 300°C, la o încărcare cu hidrogen sulfurat de 48 h^{-1} și la un raport molar CH_3OH: H_2S= 4: 1 s-a obținut un randament de sinteză de 97,7%. După o funcționare continuă timp de aproape 100 de ore, nu s-au constatat modificări structurale în masa catalizatorului și nici fenomene de dezactivare a acestuia. Se dă schema aparaturii de laborator folosită pentru cercetări.

Andruski, R., Witkowska, B. și Leszczynska, H., Przem. Chem., **50**, nr. 1 ian. 1971, p. 33–36.

Studiul polarografic al bazelor Schiff – derivați ai oxibenzaldehidelor. Pe un polarograf, cu fotoînregistrare LP – 55 a, s-a studiat comportarea polarografică în mediu de dimetil – formamidă a 40 de baze Schiff, derivați ai *o*-, *m*-și *p*-oxibenzaldehidelor (ca substituenți polari: *p*-Cl, *p*-Br; *p*-$COCH_3$, *p*-$N(CH_3)_2$, *p*-$COOCH_3$, *m*-Cl, *m*-CH_3 etc.)
Sînt date valorile constantelor polarografice ale derivaților azometinici ai *o*-, *m*-și *p*-benzaldehidei, undele polarografice ale derivaților *o*-, *m*-și *p*-oxibenzaldehidei avînd diferiți substituenți (X: *p*-$N(CH_3)_2$, *p*-OCH_3, *p*-CH_3, *p*-H, *p*-Br, *p*-Cl, *p*-$COOCH_3$, *p*-$COCH_3$).
Se presupune prezența la salicilal – și p-oxibenzalanilină a unei structuri de tip chinoidic și se propune un mecanism de reducere polarografică a acestor compuși. S-a studiat influența substituentului din inelul N-fenilic asupra activității polarografice a bazelor Schiff derivați ai *o*-, *m*-și *p*-oxibenzaldehidei.
Se face o comparație a caracteristicilor polarografice ale derivaților benzilidenanilinei avînd gruparea hidroxilică legată de partea benzilidenică a moleculei cu cele ale unor compuși cu structură analogă cu gruparea OH în partea anilinică a moleculei.

Dimitrieva, V. N., Rozanelskaia, N. A., Kononenko, L. V., Stepanov, V. I. și Benzuglii, V. D., J. Obș. Him., **41**, nr. 1, ian. 1971, p. 60–68.

Vinilarea bisfenolilor. O serie de bisfenoli sînt vinilaţi în soluţie alcalină în dioxan cu acetilenă, la 170—190°C şi 2—3 ore. Presiunea maximă atinge 80—95 at. Randamentele în divinilbisfenoli sînt de 55—68%; ele depind de temperatură (cu un maxim în domeniul indicat, scăzînd la 20—35% la 150°C şi 45—55% la peste 200°C), de timpul de reacţie şi de cantitatea de hidroxid de potasiu introdusă. Se descriu proprietăţile fizico-chimice ale dieterilor vinilici obţinuţi şi spectrele de absorbţie în infraroşu.

Mihantiev, B. I., Voinova, V. K. şi Voisceva, O. V., J. Org. Him., **7**, nr. 1, ian. 1971, p. 120—122.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Oxiclorurarea. La procedeele de oxiclorurare, respectiv oxihidroclorurare, reacţionează clorul, respectiv, acidul clorhidric gazos, cu compuşi organici, formînd derivaţi cloruraţi. Pentru realizarea unei bune selectivităţi a produsului clorurat trebuie un control riguros al reacţiilor concomitente (reacţia Deacon, reacţia dintre clor şi produsul organic prin adiţie sau substituţie, scindare de HCl).
Ca exemplu se descrie un procedeu cu pat fluidizat, cu indicarea condiţiilor optime de reacţie referitoare la diverşii parametri de reacţie şi a tratamentului ulterior.
În final sînd prezentate avantajele oxiclorurării.

Jaqueau, D., Piester, L. W., Bohl, L. E. şi Knoop, J. F., Chem. Ing. Tech., **43**, nr. 4, febr. 1971, p. 184—187.

Disproporţionarea benzoatului de potasiu la tereftalat la temperaturi mai mici decît temperatura de topire a materiei prime. Efectuarea reacţiei în prezenţa oxidului de cadmiu şi a triclorurii de aluminiu permite o mărire a vitezei de reacţie şi obţinerea unui produs final cu proprietăţi fizice bune.
Se studiază influenţa diferiţilor factori asupra gradului de conversie a benzoatului de potasiu şi asupra randamentului în tereftalat: folosirea de $AlCl_3$ şi oxid de cadmiu, separat sau împreună (optim: 1—2% mol $AlCl_3$ şi 2,5% mol oxid de cadmiu), variaţia temperaturii între 390 şi 430°C (optim: 410—420°C, cînd randamentul este peste 88%, iar conversia de 87—92%), influenţa timpului de reacţie între 5 şi 60 minute (optim: 20 minute; randament 88,8, conversie 87,4%), a presiunii între 1 şi 20 at, în atmosferă de CO_2 şi N_2 şi 1—10 at, în atmosferă de argon (în cazul atmosferei de azot şi argon, spre deosebire de cea cu CO_2, are loc o scădere accentuată a randamentului şi conversiei). Se mai discută influenţa unui exces de benzen (presiunea parţială a benzenului variind între 3 şi 14 ata.), a umidităţii materiei prime (0,1—1%).
Se descriu rezultatele experimentărilor efectuate într-un reactor continuu cu agitare mecanică.

Bikkulov, A. Z., Sakirov, L. G. şi Hlestkin, R. N., Him. Promişl., nr. 1, ian. 1971, p. 26—28.

Separarea şi purificarea produşilor amonolizei oxidative a propenei. La analiza acrilonitrilului prin amonaliza oxidativă a propenei, pe lîngă produsul dorit se obţin şi cantităţi însemnate de produşi secundari preţioşi — acetonitril (0,05—0,18 t/t acrilonitril) şi acid cianhidric (0,1—0,15 t/t).
Este prezentată schema instalaţiei semiindustriale pentru separarea produşilor de la sinteza acrilonitrilului. Prima coloană, avînd 30 talere şi lucrînd la o cifră de reflux de 5—12, separă în partea superioară acidul cianhidric de puritate avansată (99%). Amestecul binar format din acrilonitril şi acetonitril se separă uşor cu ajutorul metodei rectificării azeotrope-extractive prin utilizarea a patru coloane.
În cazul rectificării azeotrope-extractive s-a studiat influenţa asupra gradului de purificare a acrilonitrilului a raportului materie primă: dizolvat, precum şi a cifrei de reflux.
Pentru o exploatare bună a instalaţiei de purificare avansată a produşilor de la sinteza acrilonitrilului este necesară utilizarea unor inhibitori (*p*-nitrozodimetilanilină, hidrochinonă, acid fosforic şi acid sulfuric, 1—1,5% apă) ai reacţiilor chimice nedorite (polimerizarea acidului cianhidric şi a acrilonitrilului, descompunerea cianhidrinelor şi cianetilarea)

Badalov, V. V., Serebriakov, B. R. şi Dalin, M. A., Him. Promisl., nr. 1, ian. 1971, p. 21—22.

Sinteza alchilaminelor terţiare din alcooli alifatici şi amoniac. Pe exemplul octanului şi amoniacului, în prezenţa catalizatorilor pe bază de aliaj de fier, se studiază parametrii procesului de obţinere a aminelor alifatice sub presiune (50—100 at) de hidrogen. Factorii care controlează reacţia sînt: temperatura (conţinutul în amină terţiară fiind maxim la 260°C), raportul alcool-amoniac, viteza de introducere, viteza volumară, viteza lineară a gazelor şi presiunea.
Rezultatele optime se obţin la 260°C şi 50 at, la o încărcare de 624 g alcool/l. h, cu 20% amoniac în gaze.
La o viteză volumară de 160 $oră^{-1}$ şi o viteză a gazelor de 0,04 cm/s, randamentul în amine atinge 82%, cu o conversie de 60%. Conţinutul în amină terţiară în catalizat este de 59% mol.

Kligher, G. A., Başkorov, A. N., Lesik, O. A. şi Mareevskaia, E. V., Neftehimiia, **11**, nr. 1, ian.—febr. 1971, p. 80—83.

Tendinţe în fabricarea acrilonitrilului. Acrilonitrilul, datorită creşterii continue a necesarului pentru fibrele sintetice cît şi diversificării utilizărilor sale, a devenit în ultima perioadă un intermediar petrochimic de mare consum.
Sub acest aspect apar îndreptăţite tendinţele pentru orientarea producătorilor în prezent către un număr limitat de tehnologii care permit să se obţină acest monomer în condiţii economice cît mai avantajoase.
Autorii analizează situaţia actuală a procedeelor de fabricare, dînd informaţii suplimentare în primul rînd asupra tehnologiei bazate pe amonoxidarea propenei. Se prezintă situaţia diferitelor materii prime, aspectele preţurilor şi a tendinţelor în viitor pe linia obţinerii unor eficienţe economice sporite. Un spaţiu larg este acordat noilor utilizări a acestui produs, precum şi principalelor companii consumatoare, menţionîndu-se în principal aplicaţiile lui, în special la fabricarea unor produse noi.

Strobaugh, R. B. ş.a. Hydrocarbon Processing, **50**, nr. 1, ian. 1971, p. 109—120.

Procedeu pentru fabricarea melaminei. Procedeul pentru fabricarea melaminei descris în articol a fost verificat pe scară industrială timp de doi ani într-o instalaţie din R. F. a Germaniei cu o capacitate de 12 000 t/an. El se caracterizează prin folosirea unui singur reactor în pat fluidizat şi prin completa lipsă a umidităţii în toate fazele, ceea ce conduce la eliminarea problemelor legate de coroziune. Aceasta face ca şi investiţia să fie mai redusă prin eliminarea folosirii oţelurilor inoxidabile la construcţia părţilor mai mari din utilaj.
Reacţia de bază o reprezintă descompunerea ureei—vaporizată în pat fluidizat — cu ajutorul unui catalizator pe bază de oxid de aluminiu conform ecuaţiei:

$$6\ CO(NH_2)_2 \longrightarrow C_3N_3(NH_2)_3 + 6\ NH_3 + 3\ CO_2.$$

Catalizatorul este fluidizat cu ajutorul NH_3 şi CO_2 rezultate ca subproduse în fabricaţie, temperatura fiind menţinută la 350—400°C.
Randamentul este de 95%, iar melamina este separată într-un scruber la circa 210°C.
Două instalaţii utilizînd acest procedeu urmează să fie puse recent în funcţiune în Japonia.

* * * Nitrogen, nr. 69, ian.—febr. 1971, p. 29—30.

Chituri şi mase chitoase. Articolul, care face parte dintr-o serie de lucrări, se ocupă cu chituri organice, respectiv cu obţinerea, proprietăţile şi utilizările unor tipuri reprezentative de chituri organice: mase chitoase cu bitumuri, chituri pentru sigilii, chituri din răşini naturale, chituri din răşini sintetice, polimerizate (policlorură de vinil, poliacetat de vinil, polivinilcarbazol, polietilenă, poliizobutenă, esteri ai acidului polimetacrilic), chituri de celuloză şi de nitroceluloză, polimeri de polisulfuri, policondensate, răşini fenol-formaldehidice, chituri furan-formaldehidice, (răşini poliesterice) şi poliaducţi (răşini epoxidice şi poliuretani).

Straschill, M., Chem. Tech. Ind., **67**, nr. 6, mart. 1971, p. 177—181.

MEDICAMENTE

Observaţii asupra interacţiunii între etanol şi medicamente psihotrope. A fost studiat efectul pe care un pretratament cu medicamente psihotrope, ca: clorpromazin, diazepam, fenobarbital şi halopuridol, poate avea asupra nivelului şi performanţei alcoolului din sînge, timp de 180 min după administrarea etanolului. S-a găsit că numai haloperidolul descreşte nivelul de alcool dîn sînge în cursul primelor 60 min. Chiar doze mici de etanol şi medicamente psihotrope duc la o sensibilă scădere a performanţei.

Morselli, P. L., Veneroni, E., Zaccala, M. şi Bizzi, A., Arzneim., Forsch., **21**, nr. 1, ian. 1971, p. 20–23.

PETROCHIMIE

Separarea şi purificarea 1,3-butadienei prin rectificare extractivă cu dimetilformamidă. S-a studiat echilibrul de fază a sistemului dimetil-formamidă – hidrocarburi C_4 (incluzînd şi toţi compuşii acetilenici şi alenici C_3 şi C_4). Pe baza datelor obţinute au fost calculaţi parametrii procesului. Sînt date valorile coeficienţilor de volatilitate relativă şi activitate relativă la (50°C) în prezenţa diferitelor cantităţi de dimetilformamidă, calculate cu ajutorul metodei statistice.
Sînt prezentate două scheme tehnologice, principiale, pentru separarea butadienei din fracţiunea C_4.
Principalele greutăţi legate de hidroliza dimetilformamidei la acid formic şi dimetilamină, de coroziune şi polimerizare termică au putut fi înlăturate prin folosirea unor inhibitori. Folosirea acestora a permis şi utilizarea de dimetilformamidă avînd 3–6% apă, ceea ce permite scăderea temperaturii în blazul coloanei, micşorarea cantităţii de hidrocarburi recirculate şi micşorarea încărcării pe compresor.
Sînt date compoziţiile fracţiiunlor iniţiale şi cele ale produşilor separaţi, la utilizarea rectificării extractive cu DMFA, şi consumurile specifice raportate la 1 tonă de butadienă separată prin metoda propusă din fracţiunea C_4 de la piroliza adîncă a benzinei, comparativ cu cele obţinute de firma japoneză Djeon.

Buşin, A. N., Pavlov, S. I., Goroşkov, V. A., Plecev, B. A., şi Orlov, V. I., Him. Promîşl., nr. 1, ian. 1971, p. 18–21.

Reducerea catalitică a acroleinei la alcool alilic. Se experimentează o gamă de catalizatori la reducerea acroleinei la alcool alilic, la presiune atmosferică; viteze volumare de 1000 h^{-1} şi raport aldehidă: hidrogen 1:10. Catalizatorii au componenta activă pe bază de cadmiu-nichel, cu adaosuri de fosfat de calciu, de cadmiu cu adaosuri de fosfaţi de calciu, cupru, litiu, cu adaosuri de bismut, bismut – molibden, cobalt, cobalt – molibden; alte componente active sînt cuprul, oxidul de magneziu etc.
Temperaturile sînt în domeniul 100–400°C.
Conversiile maxime ale acroleinei se obţin cu cadmiu – nichel 25–75%, la 200°C sau cu cupru – fosfat de calciu 25:75% la 200–300°C.
Randamentele de alcool alilic ating 40–50% (alături de aldehidă propionică şi alcool propilic) la conversii de 30–40%.

Satalova, A. N., Ivanova, L. A., Neftehimiia, **11**, nr. 1, ian.–febr. 1971, p. 57–62.

AGENŢI ACTIVI LA SUPRAFAŢĂ

Descompunerea perboratului de sodiu în băile de spălare şi acţiunea lui dăunătoare asupra textilelor. La alegerea unui praf de spălare trebuie dată atenţie limitei superioare a concentraţiei perboratului de sodiu concomitent cu proprietăţile de spălare a agentului. Acţiunea dăunătoare a perboratului de sodiu poate fi diminuată de inhibitori, ca, de exemplu, silicatul de sodiu. Cercetările efectuate au arătat că compoziţiile optime ale agenţilor de spălare, referitoare la acţiunea dăunătoare pentru textile şi metale, conţin 8–15% perborat de sodiu. Conţinutul optim în silicat de sodiu este 10–15%.

Ritter, A. T. şi Ratky, H., Seifen, Öle-Fette-Wachse, **97**, nr, 6, mart. 1971, p. 163–167.

APE REZIDUALE. POLUARE

Funcţionarea unei coloane de spumare pentru îndepărtarea alchilarilsulfonaţilor din soluţiile lor apoase. Deoarece detergenţii din categoria alchilarilsulfonaţilor sînt greu degradabili, a devenit deosebit de acută problema îndepărtării lor din apele reziduale menajere şi industriale. Pe această linie au fost axate cercetările efectuate într-o coloană de spumare, cu funcţionare continuă, în care s-a studiat îndepărtarea din apele reziduale a tetrapropen-benzensulfonatului de sodiu sub formă de spumă. S-au dedus relaţiile matematice care exprimă gradul de trecere al detergentului în spumă în funcţie de parametrii constructivi şi funcţionali ai coloanei.

Zwierzykowski, W., Krupnik, T., Borowski, H. şi Medrzycka, K., Przem. Chem., **50**, nr. 1, ian. 1971, p. 40–42.

Probleme de cercetare şi de proiectare legate de protecţia atmosferei în întreprinderile din industria chimică. Se prezintă modul de organizare a activităţii de cercetare şi de proiectare în domeniul protecţiei atmosferice în condiţiile specifice din industria chimică. Se arată măsurile esenţiale ce trebuie luate pentru prevenirea emanării substanţelor toxice gazoase în cantităţi ce depăşesc normele admisibile (diluarea gazelor; desprăfuirea; absorbţia; adsorbţia; procese de conversie şi descompunere; condensare la temperaturi joase), precum şi direcţiile principale aplicate pe linia rezolvării economice a proceselor de desprăfuire.

Werner, J. şi Krasuski, J., Przem. Chem., **50**, nr. 1, ian. 1971, p. 9–12.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea plumbului în pirite. A fost eleborată o nouă metodă de determinare a conţinutului de plumb, prezent sub formă de galenă, anglezit sau ceruzit în minereurile piritice. Metoda se bazează pe solubilizarea selectivă a compuşilor plumbului în soluţii alcaline de ascorbinat sau fenoxid de sodiu şi în soluţii amoniacale de ascorbinat de amoniu.

Samohvalova, L. G. şi Filippova, N. A., Zavodsk. Lab., **37**, nr. 1, 1971, p. 21–24.

Precipitarea titanului, zirconiului şi toriului şi separarea lor de fier şi aluminiu cu ajutorul acidului fenilacetic. S-a stabilit că acidul fenilacetic precipită cantitativ în mediu acid titanul (la $p\mathrm{H} > 1{,}5$), zirconiul (la $p\mathrm{H} > 2{,}5$) şi toriul (la $p\mathrm{H} > 3{,}2$) şi s-au determinat condiţiile optime de precipitare a acestora. A fost pusă la punct o metodă de lucru care permite separarea titanului, zirconiului şi toriului de fier şi aluminiu, cu condiţia reducerii prealabile a Fe^{3+} la Fe^{2+}. Metoda elaborată se caracterizează printr-o precizie ridicată.

Konnov, V. A., J. Analit. Him., **26**, nr. 2, febr. 1971, p. 307–311.

Utilizarea albastrului de metiltimol pentru determinarea spectrofotometrică a beriliului. A fost pusă la punct o nouă metodă spectrofotometrică pentru dozarea beriliului, bazată pe faptul că beriliul reacţionează în soluţii acide cu albastrul de metiltimol, în raport molar de 1:2, formînd un complex de culoare roşie. Maximum de absorbţie a complexului format este la $\chi = 510$ nm. Determinarea beriliului nu este deranjată de: sulfaţi, azotaţi, cloruri, acetaţi şi este deranjată de: oxalaţi, citraţi, tartraţi, fluoruri, trilon B în concentraţii mari.
În prezenţă de trilon B în cantitate mică, determinarea nu este deranjată de: Mg, Mn, Zn, La, Pb, Ni, Co, Cu. Prezenţa Al, Fe şi Ti în cantităţi care depăşesc de peste 5 ori concentraţia beriliului din probă, deranjează determinarea.

Pilipenko, A. T. şi Beleaev, I. D., Ucr. Him., J., **37**, nr. 2 febr. 1971, p. 193–195.

Teoria generală a separării şi cromatografia. Pe baza teoriei generale a separării, sînt prezentate principalele caracteristici ale modului de funcţionare a coloanelor cromatografice.

Sînt date relaţiile folosite pentru oricare metodă cromatografică de separare a sistemelor binare, relaţii independente de natura şi mărimile actului elementar de separare.
În cadrul analogiei între extracţie lichidă şi cromatografie în lumina teoriei generale a separării se tratează: cascada extracţiei lichide ideale, înălţimea treptei teoretice echivalente în cromatografie (se dau formulele de calcul pentru acestea cît şi pentru înălţimea talerului teoretic echivalent şi a unităţii de transfer), confirmarea presupunerii că $D_1^x = D_2^x$, condiţiile optime a separării cromatografice:
Este arătată legea de distribuţie a concentraţiilor relative în cazul concentrării cromatografice a izotopilor şi sînt prezentate noile metode de separare prin cromatografia de gaz.
Articolul are 34 indicaţii bibliografice.

Cijkov, V. P., Usp. Him., **40**, nr. 1, ian. 1971, p. 161–175.

Determinarea prin cromatografie pe strat subţire, a vitaminei D în capsule de gelatină moale. Se descrie un procedeu care permite determinarea vitaminelor D (D_2 şi D_3) în uleiuri sau produse grase, în special a umpluturilor cu vitamină D din capsule de gelatină: (untură de peşte, concentraţie uleioasă de vitamină D, paste de polivitamine etc). Metoda constă din trei etape: pregătirea soluţiei pentru cromatografia pe strat subţire, izolarea şi eluţia vitamine D şi măsurarea spectrofotometrică.
Se descrie un dispozitiv nou, simplu, pentru aplicarea cantitativă a probelor pe placa cromatografică.

Borup, I., Pharm. Ind., **33**, nr. 1, ian. 1971. p. 12–15.

DIVERSE

Stabilizarea uleiurilor terpenice faţă de oxidare şi ruzinificare. În cadrul unor cercetări sistematice asupra influenţei de stabilizare a diferitelor tipuri de combinaţii faţă de oxidarea şi rezinificarea unor uleiuri terpenice în vederea aplicaţiilor practice şi stabilirii dependenţei dintre structură şi acţiunea de stabilizare, s-a studiat şi acţiunea de stabilizare a unor combinaţii aminice şi fenolice. S-a constatat că antioxidanţii sînt la fel de eficace ca şi substanţele pure. Stabilizarea nu este în funcţie lineară de concentraţie.

Ivanov, St. A., Popanov, G. J. şi Bitscheva, P. I., Kosmetik Aerosole, **44**, nr. 6, mart. 1971, p. 171–174.

Substanţe antimicrobiene în cosmetică. Atricolul prezintă informaţiile din publicaţiile apărute în ultimii cinci ani cu privire la unele substanţe antimicrobiene folosite în cosmetică, ca de exemplu: Dowicil 100, 1-(3-cloralil) – 3, 5, 7, – triaza-1-azoniadamantan, Noxiflex, (N-metil-N′-hidroximetiltiouree), Proxel AB Paste (1,2-benzizotiazolonă), Bronopol (2-brom-2-nitropropan – 1,3-diol), Hibutan (clorhexidină), Vancido 89 RE (captan), SPT (sodiu-l,-piridin-2-tionă).
Articolul are 164 de referinţe bibliografice.

Guckhorn, I. R., Manufacturing Chem., Aerosol, News, **42**, nr. 2, febr. 1971, p. 35–39.

Influenţa dublei legături asupra acţiunii anticorozive a sărurilor acizilor carboxilici. Se dau rezultatele cercetărilor privind acţiunea anticorozivă a acizilor carboxilici nesaturat (acid fumaric) şi saturat (acid succinic), conţinînd acelaşi număr de atomi de carbon în moleculă, avînd însă legături diferite.
Sărurile de sodiu ale acizilor succinic şi fumaric prezintă o acţiune anticorosivă asupra oţelului, fontei, cuprului în apă distilată. Sînt discutate dependenţele vitezei de coroziune de concentraţia acidului; la concentraţii scăzute aceste substanţe stimulează distrugerea prin coroziune a metalului, putînd fi periculoşi. Prezenţa ionilor de clor scade acţiunea anticorosivă a sărurilor de sodiu ale acizilor fumaric şi succinic.
Se studiază de asemenea influenţa temperaturii asupra vitezei de coroziune.
Substanţele studiate au un caracter de inhibitori anodici.
Acţiunea inhibitoare a sărurilor acizilor organici depinde şi de caracterul legăturii chimice. Sarea de sodiu a acidului succinic, în a cărei moleculă sînt doar legături σ, este un inhibitor mai puternic decît sarea de sodiu a acidului fumaric, în care există şi legături π.

Zagoruiko, N. K., Maştakova, G. V. şi Barannik, V. P. J. Prikl. Him., **44**, nr. 1, ian. 1971, p. 76–80.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului de cercetări chimice — Bucureşti din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere· Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 43404

CH_3CN

Puritate, % min.	99
Aciditate exprimată ca acid acetic, % max.	0,005
Amoniac liber, p.p.m. (greutate) max.	6
Apă, p.p.m. (greutate) max.	500
Acrilonitril, p.p.m. (greutate) max.	500

SE ÎNTREBUINȚEAZĂ CA:

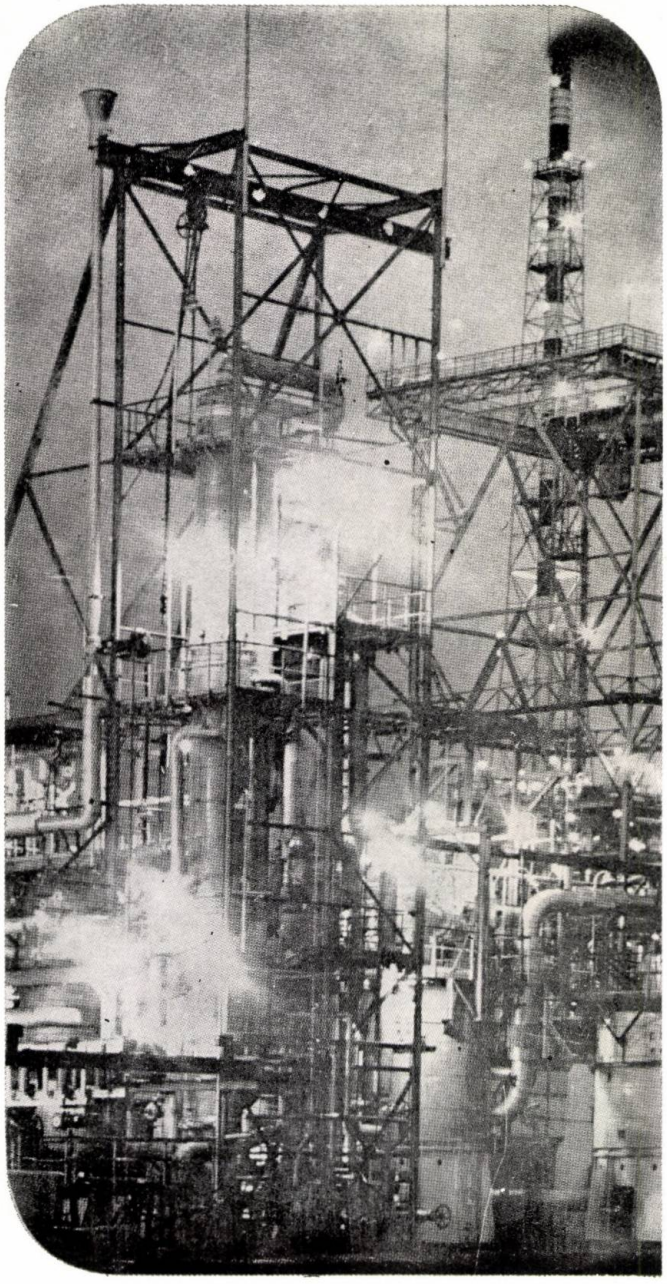
- Solvent în procesele de separare și extracție selectivă:
- la separarea hidrocarburilor olefinice de cele parafinice, a aromatelor de nearomate, a butadienei de butene;
- la extracția acizilor grași din uleiuri, a acizilor naftenici din fracțiuni petroliere.
- Stabilizator al cifrei octanice a benzinelor.
- Adaos pentru îmbunătățirea proprietăților uleiurilor lubrifiante.
- Materie primă la obținerea tricloracetonitrilului, a acetamidei.

PENTRU INFORMAȚII SUPLIMENTARE, SERVICIILE NOASTRE TEHNICE VĂ STAU LA DISPOZIȚIE.

COMBINATUL PETROCHIMIC — MUNICIPIUL PITEȘTI

Județul Argeș

Șoseaua Giurgiului nr. 127 — Telefon 14150, Telex: 018236



COMBINATUL DE INGRASAMINTE CU AZOT

Str. Gh. Doja nr. 300. Telefon: 5614—5620
Adresa telegrafică: AZOMUREŞ Telex: 035—246

Produce şi livrează:

Azotat de amoniu îngrăşământ neaglomerabil cu un conţinut de azot total min. 33,5%

AMONIAC TEHNIC
OXIGEN TEHNIC

TG. MURES

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE—BUCUREŞTI

UZINA DE SUPERFOSFATI SI ACID SULFURIC

USAS

NAVODARI

Produce:

PENTRU INDUSTRIE

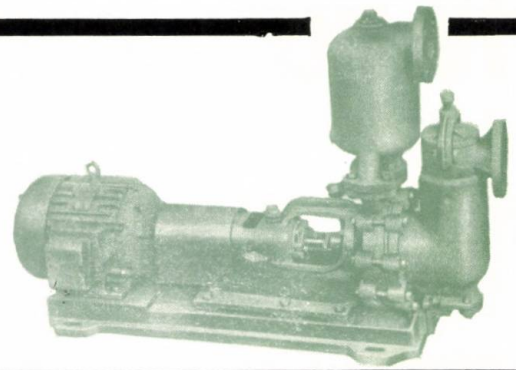
Acid sulfuric tehnic
Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
Acid sulfuric reactiv
Nămol selenios
Cenuşi de pirită cu 52% Fe
Acid fosforic
Acid fluosilicic
Criolit
Fluorură de sodiu
Fluorură de aluminiu tehnică
Fluorotitanat de potasiu
Bioxid de siliciu coloidal
Bioxid de zirconiu
Utilaj chimic

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat concentrat granulat
46—48% P_2O_5
Superfosfat simplu pulbere
18—20% P_2O_5
Superfosfat simplu granulat
18—20% P_2O_5

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — BUCUREŞTI

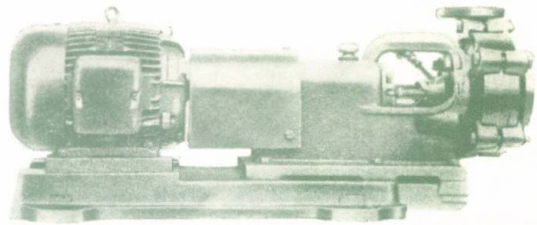
BRITISH La BOUR PUMPS



TIPURILE UHL ŞI UPL
Capacităţi pînă la 354 m³/oră (1300 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 61 m (200 picioare)

Pentru aplicaţii cu autoamorsare

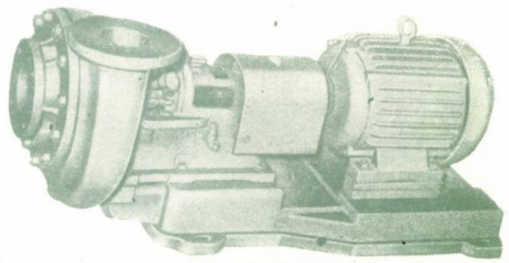
Aceste pompe moderne cu autoamorsare, au o înălţime de aspiraţie a apei garantată, de 6,1 m, (20 picioare) la o temperatură şi presiune normală; nu se folosesc supape de aspiraţie şi supape de reţinere. Ele pot fi folosite pentru lichide cu un conţinut de solide pînă la 40% în volum.



TIPUL DZT
Capacităţi pînă la 270 m³/oră (1000 g/m)
Înălţime de pompare pînă la 61 m (200 picioare)

Pentru uzul general şi pentru aplicaţii chimice corosive

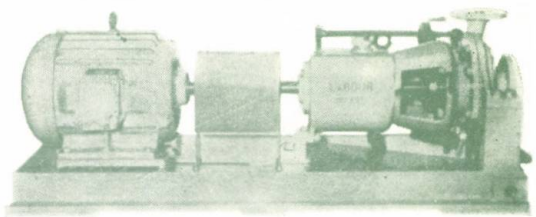
Acest sortiment de pompe este destinat uzului general pentru manipularea lichidelor corosive, a solvenţilor şi suspensiilor. Construcţia acestor pompe asigură, prin îndepărtarea brăţărilor de ţeavă, un acces uşor la interiorul pompei şi la rotorul de curăţire.



TIPUL Q
Capacităţi pînă la 270 m³/oră (1000 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 45,6 m (150 picioare).

Pentru utilizări generale şi chimice corosive

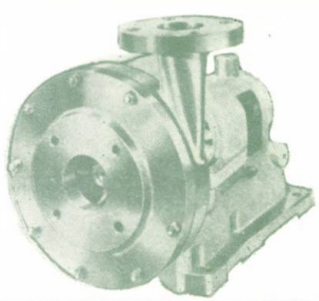
Carcasa triplu elicoidală permite o manipulare eficientă excepţională, chiar şi la capacităţi mari; această construcţie de pompă permite o mai bună manipulare nu numai a aerului şi a vaporilor, ci şi a solidelor suspendate.



TIPUL MSZ
Capacităţi pînă la 81 m³/oră (300 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 91,2 m (300 picioare)

Pentru aplicaţii implicînd procese calde

Această pompă se foloseşte în industria petrolieră şi petrochimică la manipularea hidrocarburilor şi a distilatelor la temperaturi pînă la 425 °C. Construcţia sa reduce la minimum timpii de oprire, iar agregatele rotative pot fi îndepărtate fără a se deranja alinierea. La cerere pot fi livrate şi versiuni complet învelite, cu presetupe, postamente şi lagăre răcite cu apă.



TIPUL T
Capacităţi pînă la 74 m³/oră (270 g/m)
Înălţimi de pompare pînă la 76 m (250 picioare)

Din titan solid pentru aplicaţii chimice

Sortimentul T este confecţionat din piese forjate de calitate comercială, din titan pur sau din aliaje de titan, binecunoscute pentru rezistenţa lor la atacul multor produse chimice corosive. De asemenea, se oferă şi zirconiul şi tantalul ca material de construcţie.

BRITISH
La BOUR
PUMP COMPANY LIMITED

DENINGTON INDUSTRIAL ESTATE, WELLINGBOROUGH NORTHANTS, ENGLAND, TEL: WELLINGBOROUGH 5080 TELEX: 31428, CABLURI: La BOUPUMP WBORO

PUBLICOM

TÎRGUL CHIMIEI DE LA BRATISLAVA

„INCHEBA '71"

La Bratislava, în ambianța pitorească a Parcului de cultură și odihnă de pe malul Dunării, se va ține între 24 și 30 iunie 1971 cel de-al treilea Tîrg internațional de chimie « INCHEBA '71 ». Tematic este orientat asupra chimizării industriei bunurilor de consum, asupra preparatelor sanitare, asupra industriei constructoare de instalații chimice, asupra tehnicii de măsură, de control și de laborator și asupra rezultatelor cercetărilor.

Scopul principal al tîrgului « INCHEBA '71 » este să facă cunoscută opiniei publice internaționale și interne dezvoltarea industriei chimice în R.S.Cehoslovacă, să compare nivelul ei cu cel de pe plan mondial, să stabilească cadrul pentru relații de colaborare între țările membre ale C.A.E.R. și să ajute la schimbul de produse între toți participanții la tîrg.

Componența expozanților care și-au anunțat participarea, este reprezentativă și creează condiții pentru reușita comercială a tîrgului. La INCHEBA '71 vor fi reprezentate întreprinderile de comerț exterior cehoslovace, toate direcțiile generale ale industriei chimice din R.S. Cehoslovacă, împreună cu întreprinderile subordonate lor, întreprinderile cehoslovace de bunuri de consum, expozanți din toate țările membre ale C.A.E.R., precum și firme de renume din Anglia, Belgia, Franța, Olanda, Japonia, Iugoslavia, R. F. a Germaniei Austria, Elveția, Italia, S.U.A. și din Berlinul Occidental. Vor fi prezenți 315 expozanți din 19 țări.

Printre expozanții externi care vor participa pentru prima dată la Tîrgul chimiei din Bratislava va fi R. S. România. Industria ei chimică va fi reprezentată de I.S.C.E. « Chimimport » din București, care exportă produsele sale în 80 de țări. « Chimimport » va prezenta la INCHEBA '71, în primul rînd, produse ale industriei petrochimice, care ocupă un loc de frunte în exportul României. Vor fi prezentate, de exemplu fibre poliesterice și granulate, poliacetat de vinil, diferite materiale plastice și bitum sintetic, coloranți, vopsele, lacuri, precum și rezultatele institutelor de cercetări din România.

Tot pentru prima oară vine la INCHEBA '71 cu o expoziție proprie și grupul comercial MITSUBISHI SHOI KAISHA Ltd. Tokio, care se numără printre cele mai mari concerne nu numai din Japonia, dar și de pe plan mondial. În programul lui de fabricație se numără și materiale plastice, preparatele pentru agricultură, produse ale chimiei organice, sticlărie tehnică, hîrtie de diferite feluri, fibre sintetice etc.

Tîrgurile internaționale INCHEBA nu întîmplător se organizează în fiecare an în capitala Republicii Socialiste Slovace. Bratislava are o tradiție îndelungată a tîrgurilor, o poziție geografică favorabilă și, totodată, aici este concentrată o mare parte a industriei chimice cehoslovace. În primul rînd este vorba de Combinatul SLOVNAFT, care în prezent a ajuns să prelucreze pînă la 10 mil.t țiței sovietic, după care urmează uzinele chimice « Gh. Dimitrov » și altele.

INCHEBA '71 este unul dintre cele trei tîrguri internaționale mai importante organizate în R.S. Cehoslovacă. Importanța și prestigiul lui sînt marcate de faptul că este singurul tîrg specializat în chimie din cadrul țărilor membre ale C.A.E.R. și că, după construcțiile de mașini, chimia este cea mai puternică ramură industrială din economia națională cehoslovacă. Ritmul ei de dezvoltare întrece cu 6—10% celelalte ramuri. Încă în actualul cincinal, chimia urmează să dețină circa 1/4 din întreaga producție industrială a Cehoslovaciei, iar volumul investițiilor va atinge aproape 10 miliarde de coroane.

Atracția tîrgului INCHEBA '71 este mărită și de manifestările tehnico-științifice ce se vor ține în legătură cu orientarea lui. În primul rînd între 22 și 24/6 1971 se va ține o conferință privitoare la transformarea polimerilor, ce se va organiza din însărcinarea Uniunii internaționale pentru chimia pură și aplicată (IUPAC); va urma primul congres « Fibrele chimice, caracteristicile și folosirea lor » (28/6—2/7 1971), orientat asupra producției de fibre sintetice, asupra prelucrării și folosirii lor și asupra dezvoltării mijloacelor de bază pentru producția de fibre chimice.

Este așteptată cu mult interes și conferința despre produsele de cosmetică auto cu participare internațională (23—25/6 1971), apoi conferința « Construirea depozitelor moderne » (29—30/6) și simpozionul cu tema « Chimia pentru industria construcțiilor de mașini ».

Produse de bază în chimia organică şi anorganică. Produse semifinite organice—Benzine, motorine—răşini sintetice—materiale plastice (ABS polystiren)—Negru de fum—Foi plăci din materiale plastice —Cauciuc sintetic—Produse auxiliare pentru tratamentul tălpii pieilor—Produse auxiliare pentru apreturi în industria textilă—Produse chimice pe bază de gudroane—Coloranţi organici —Pigmenţi anorganici—Materiale explozive utilizate în industrie—Materiale de acoperire—Produse de lipit—Smalţuri, frite coloranţi şi culori pentru ceramică —Produse de curăţat pentru gospodărie— Compuşi şi radioizotopi—Materiale chimice pure şi produse de laborator— Schimbători de ioni—Lumi- nofori—Materiale pentru fotografii şi cinematografie. Materii prime pentru industria farmaceutică şi specialităţi—Antibiotice, Materiale dentare speciale—Seruri şi vaccinuri— Plante medicinale— Produse care au la bază ape termale— Produse cosmetice.

Exportateur exclusif d'articles de l'industrie tchécoslovaque des produits chimiques, pharmaceutiqufes et cosmétiqufes.

CHEMAPOL

SOCIÉTÉ ANONYME POUR LE COMMERCE EXTÉRIEUR

PRAHA 10, KODANSKA 46

TCHÉCOSLOVAQUIE

PESTICIDE — Produse pentru protecţia plantelor—Materiale auxiliare pentru tratarea cauciucului—Materiale plastice — Pământ decolorant — Fosfaţi — Pirite — Glicoli — Fenoli — Amine — Benzi transportoare din cauciuc—Cărbune de lemn—Acid acetic monovalent — Hexametilentetramină— Paraformaldehidă.

CHEMAPOL BRATISLAVA

BRATISLAVA, DRIENOVA 24

TCHÉCOSLOVAQUIE

PUBLICOM

CONDUCTE DE STICLĂ SIAL ®

Se produc în Cehoslovacia prin trefilare mecanică în vertical, din masa de sticlă specială, borosilicat SIAL ®. Această sticlă prezintă o rezistență mare chimică și mecanică și corespunde tuturor condițiilor termice uzuale.

Țevile de sticlă sînt produse cu diametru interior de 15, 25, 32, 40, 50, 60, 65 mm, cu lungimi pînă la 3 000 mm, însoțite de o serie completă de piese auxiliare. Parametrii tehnici ai posibilităților de folosire: presiunea de lucru pînă la 6 atm la capetele conice și 4 atm la șlefuiri sferice, temperatura maximă de lucru 130°C, șoc termic 90°C la creșterea temperaturii, și 60°C la scăderea temperaturii, fac posibilă folosirea lor într-o serie de uzine din diferite ramuri industriale, care lucrează cu transportul de fluide.

Importator: TEHNOIMPORT, C. P. 110 — București. MAȘINIIMPORT, Calea Victoriei 133, București
Producător: Slovenské závody technického skla. Bratislava, Cehoslovacia
Exportator: GLASSEXPORT A. G., Liberec, Cehoslovacia

PUBLICOM

COMBINATUL DE INGRASAMINTE CHIMICE

TURNU MAGURELE

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ:

UREE GRANULATĂ

- Conţinut în azot de 46% şi conţinut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg.

TREI TIPURI DE ÎNGRĂŞĂMINTE COMPUSE GRANULATE:

I: 16—48—0 (16% N; 48% P_2O_5; O% K_2O)

II: 23—23—0 (23% N; 23% P_2O_5; O% K_2O)

III: 13—26—13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

ACID SULFURIC TEHNIC CU CONCENTRAŢIA 95,5—98,5%

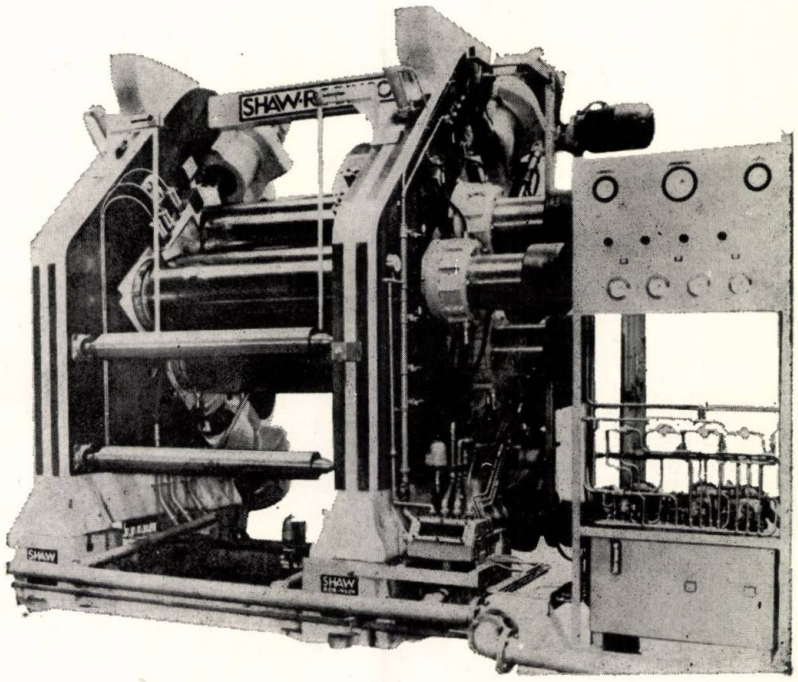
ÎNGRĂŞĂMINTE AGRICOLE COMPUSE GRANULATE N.P.K.

FLUOROSILICAT DE SODIU

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE BUCUREŞTI

Unde găsiţi calandre pentru toate procesele d-voastră de fabricaţie?

AICI!



SHAW-ROBINSON CALENDERS

Experienţa firmei Shaw Robinson şi strînsele sale legături cu industria cauciucului şi a materialelor plastice sînt o garanţie a eficienţei calandrelor Shaw Robinson care prezintă toate caracteristicile cerute de procedeele moderne rapide de fabricaţie.

Calandrele Shaw-Robinson sînt înzestrate cu: sistem automat, autonom de încălzire şi răcire a rolelor; control automat de calibrare; corecţie de curbură prin axa transversală sau curbarea rolei; lubrifiere automată şi instalaţie de alarmă incorporată. Antrenare prin unul sau mai multe motoare cu cutii de viteză unitare. Calandrele Shaw Robinson sînt prevăzute pentru orice forme de role standard cu diametre începînd de la 150 mm şi cu lăţime frontală de peste 3 000 mm la cerere.

MAŞINI INDIVIDUALE, FABRICI ŞI INSTALAŢII COMPLETE PENTRU INDUSTRIILE DE CAUCIUC ŞI MATERIALE PLASTICE

Îndelungata noastră experienţă în proiectarea şi fabricarea instalaţiilor pentru industria de cauciuc şi materiale plastice ne dă posibilitatea să proiectăm instalaţii complete, efectuînd montajul şi punerea în funcţiune. Shaw Robinson Service vă stă la dispoziţie pe orice punct de pe glob.

Specialişti în Industria Cauciucului şi a Materialelor Plastice.

FRANCIS SHAW

Francis Shaw & Co. Ltd.,

Oficiul de Vînzări: Manchester, England
Telegrame: Calender Manchester Tel. 061—2231313(15 linii)
Telex: 66 70 57
Birouri la Londra, Birmingham şi Canada
Agenţi şi reprezentanţi în toate ţările

PUBLICOM

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE ROUMAINE DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest — Roumanie
Téléphone: 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM. Bucarest

RÉCLAME

• *Moderne* • *Frappante* • *Efficiente*

adressée au marché roumain en pleine évolution

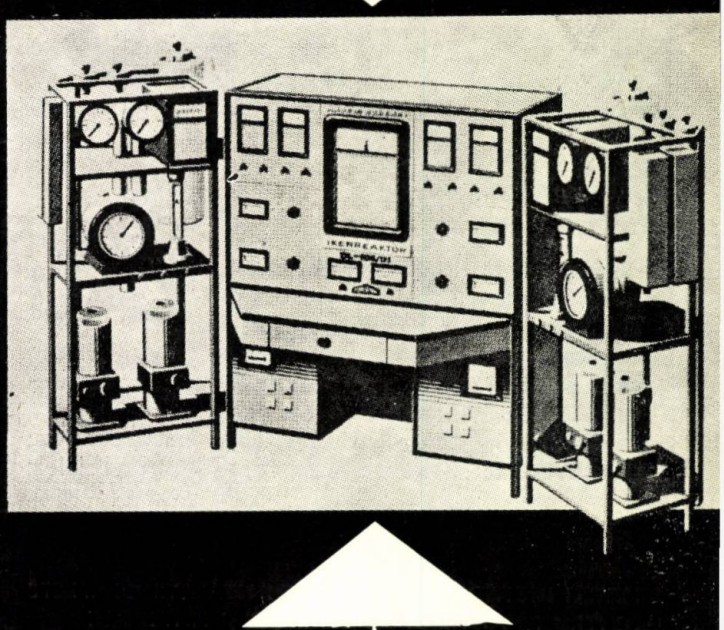
REACTOR CONTINUU DE MASĂ SISTEM NAKI

Tip OL—105/01

Produs de Institutul de Cercetări în domeniul Presiunilor înalte (NAKI), pentru lucrări de cercetări referitoare la catalizatori şi procese de cataliză. Cuprinde două circuite de reactor separate, care vor fi folosite independent unul de altul.

Caracteristici tehnice

Capacitatea reactorului	100 ml
Presiune maximă 550°C	150 atm
Viteza de alimentare a lichidului	0...720 ml/h
Viteza de reciclare a gazului	0...10 $l_{eff/h}$



METRIMPEX

Societate Ungară pentr
Comerţul Exterior în do
meniul instrumentelor
Scrisori : Budapesta 62
B.P. 202, Ungaria
Adresă telegrafică:
INSTRUMENT
BUDAPEST Telex: 67

WOFATITE

Wofatitele, produse superioare din Bitterfeld

Oferta noastră cuprinde:
schimbători de cationi,
schimbători de anioni,
schimbători cu strat mixt,
răşini de adsorbţie şi
schimbători de ioni
pentru scopuri speciale

sînt primele schimbătoare de ioni din răşini sintetice fabricate pe scară industrială. Sortimentul nostru de schimbători de ioni, Wofatit, reprezintă rezultatul unei experienţe de peste 30 de ani în cercetare, producţie şi aplicare.

Folosirea de Wofatite în diferite domenii de aplicare asigură un randament optim.

Informaţii de export: CHEMIE-EXPORT-IMPORT
RDG-1055, Berlin, Storkower Str. 133
Telex: 0112171 ahbc
Republica Democrată Germană

BITTERFELD

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Deutsche Demokratische Republik

PUBLICOM

POLICOLOR

AZUR

GRUPUL INDUSTRIAL DE LACURI ȘI VOPSELE

SOLVENTUL

SIN-TEZA

Produce prin unitățile sale:

◇ UZINA POLICOLOR — București, Bd. Ion Șulea nr. 309

◇ UZINA SINTEZA — Oradea, str. Chimiei nr. 3—7

◇ UZINA AZUR — Timișoara, str. Peneș Curcanul nr. 5

◇ UZINA SOLVENTUL — Timișoara, Spl. N. Titulescu nr. 31

EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR

Pentru acoperirea suprafețelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane etc.

EMAILURI CU USCARE LA AER

Pentru industria mobilei, industria constructoare de mașini: automobile, tractoare, utilaje electrocasnice etc. . . .

VOPSELE PENTRU CONSTRUCȚII

Pentru finisarea construcțiilor de zidărie în interior și exterior.

RĂȘINI POLIESTERICE NESATURATE

Pentru lacuri de mobilă și pentru prelucrarea în industria maselor plastice.

GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ

Aplicabile prin procedeul: imersie flow-coating, stopire.

CERNELURI DE TIPAR
DETERGENȚI
PRODUSI AUXILIARI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ
PLASTIFIANȚI
SOLVENȚI